

Oxidation and Spontaneous Combustion and IR Spectrum Analysis of Carboniferous Permian Bituminous Coal in Tashan

Jibo Liu¹, Yu Liu²

¹Coal Engineering College, Shanxi Datong University, Datong Shanxi

²Technical University Chemnitz, Chemnitz, Germany

Email: jiboliu@163.com

Received: Jul. 11th, 2018; accepted: Jul. 23rd, 2018; published: Jul. 30th, 2018

Abstract

This paper is through the observed increased temperature program and infrared spectrum test of coal samples from 3~5# layers from the firm Zhong Mei Tashan in China to analyse the changed relationship between the oxygen consumption rate of coal samples and the rate of formation of common alkane gas with temperature rise. Based on the prediction methods and the spontaneous combustion tendency of coal in 3~5# layers, the infrared molecular structure of the coal samples was obtained, and the microscopic changes and functional groups at different temperatures were obtained, which provided reference for the prevention of coal spontaneous combustion.

Keywords

Physics, Chemical Adsorption, Spontaneous Combustion Tendency, Infrared Spectrum Analysis, Oxygen Consumption Rate

塔山石炭二叠纪烟煤的氧化自燃与红外光谱分析

刘吉波¹, 刘 妤²

¹山西大同大学煤炭工程学院, 山西 大同

²开姆尼茨工业大学, 开姆尼茨, 德国

Email: jiboliu@163.com

收稿日期: 2018年7月11日; 录用日期: 2018年7月23日; 发布日期: 2018年7月30日

摘要

本文通过对中煤塔山矿3~5#层煤样升温程序试验和红外光谱试验,分析了煤样的耗氧速率、常见烷烃气体生成速率随温升的变化关系,得出煤氧化自燃的预测方法及3~5#煤层自燃倾向性结果,通过红外光谱试验得到部分煤样表面分子结构成分及在不同温度下的微观变化和官能团的种类,对预防煤的自然发火提供了参考。

关键词

物理、化学吸附, 自燃倾向性, 红外光谱分析, 耗氧速率

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

煤的大分子结构是由缩合芳环及少量氢化芳环、烷环、脂环和杂环组成的芳香稠环为核心,与核周围的各种烷基侧链、官能团组成的低分子化合物经桥键聚合连结而成,核体中的每个碳原子、三个价电子在基面内形成稳定的化学键,键力较强、稳定牢固;而第四个价电子则分布在基面之间的空间内,与核周围的各种侧链、官能团组成低分子化合物,主要有酮、酸、烷、醇类等,键力较弱、极易断裂,与空气中的氧结合发生物理吸附,放出 3.41 kJ/mol 的物理吸附热,并为氧分子进一步化学吸附提供能量条件,当物理吸附放热升温较高达到化学吸附的活化能时,发生化学吸附与化学反应,放出较高的化学吸附热(80~420 kJ/mol)与反应热,生成 CO₂ 和 CO;化学吸附和化学反应是引力及化学力的共同作用的结果,其吸附所需的活化能较大,脱附困难,要逐出被吸附的物质需要较高的温度,而且被吸附的物质即使被逐出,煤表面也已经产生了化学变化,不再是原来的物质了。煤大分子的碳晶结构及空隙,决定了煤较强的吸附性,碳化变质程度越低、孔隙性越高,吸附能力越强;以对流扩散及分子扩散进入散体颗粒外表面的氧分子,再经过煤大孔的强烈层流渗透与微小空隙的缓慢扩散(服从菲克-Fick 定律[1])完成吸附过程,单位质量煤体的表面吸附氧气的体积量 x ,可按朗缪尔-Langmuier 等温单层吸附方程 $x = abP/(1 + bP)$ (m³/t) 进行计算,式中 a 为煤的吸附常数 m³/t, b 也是吸附常数, MPa⁻¹, P 为吸附气体 O₂ 的压力 MPa。

煤的吸附氧化放热速率、CO 的生成速率及煤的着火的活化能,都能反映散碎煤自燃的本质,煤的着火温度越高、氧化速率越大、生成的 CO 越多、着火的活化能越低,越容易自燃。而煤的吸附氧放热速率则是随煤温的提高而逐渐增大,吸附氧化过程中析出的 CO、CO₂ 气体,也随温度的升高由缓慢至急剧的增加。煤分子所含有大量易被氧化断裂、脱落的活性官能团、侧链与桥键,是煤自燃的根本原因,能自燃的煤含有羟基-OH、苯酚、伯胺基团、烷基-CH₂-CH₃、醚键 C-O-C、乙烯基团 C=C 双键。不能自燃的煤以上基团含量很少。

2. 煤样自燃程序升温实验

2.1. 实验仪器系统

煤自燃倾向性鉴定实验按 AQ/T1068-2008《煤自燃倾向性的氧化动力学测定方法》进行,交叉点测

试系统由干空气瓶气路部分、温控箱部分、气体采集与分析系统、数据采集系统及煤样罐和辅助部分组成, 鉴定系统布置及操作遵照 AQ/T1068-2008 的标准进行, 实验主要仪器采用 ZRJ-1 型煤自燃倾向性测定仪, 如图 1 所示。

2.2. 煤样制作与升温过程

煤样取中煤塔山煤矿 3~5#煤层 3509 工作面原煤, 风干、破碎、筛分成 20~40 目(0.9~0.45 mm)、40~80 目(0.45~0.2 mm)粒径煤样 100 g, 置于干燥箱 30℃下干燥 24 h, 称量 50 g 放入 $\Phi = 45$ mm, 高 100 mm 的铜质煤样罐中, 再放入温度传感器后, 置于干燥箱内, 检查气密系统, 设置控温箱参数与流量, 通入 96 mL/min 的干空气, 煤样达到 40℃后, 温控箱升温速率为 0.8℃/min, 继续升温至 70℃时, 用气象色谱仪对煤样罐出口氧气浓度 C_{O_2} 进行测定, 以后每升温 10℃进行一次数据采集记录与分析。

2.3. 试验结果

煤的自燃倾向性判定指数 I 按《煤自燃倾向性的氧化动力学测定方法》公式计算:

$$I_{C_{O_2}} = \frac{C_{O_2} - 15.5}{15.5} \% \quad (2-1)$$

$$I_{T_{cpt}} = \frac{T_{cpt} - 140}{140} \% \quad (2-2)$$

$$I = \varphi \left(\varphi_{C_{O_2}} I_{C_{O_2}} + \varphi_{T_{cpt}} I_{T_{cpt}} \right) - 300 \quad (2-3)$$

式中: I ——煤自燃倾向性判定指数, 无因次; φ ——放大因子, $\varphi = 40$;

$I_{C_{O_2}}$ ——煤样达 70℃煤样罐出气口浓度指数;

$I_{T_{cpt}}$ ——煤在程序升温下交叉点温度指数;

C_{O_2} ——煤样达 70℃煤样罐出气口氧浓度, %;

$\varphi_{C_{O_2}}$ ——低温氧化阶段的权数, $\varphi_{C_{O_2}} = 0.6$;

$\varphi_{T_{cpt}}$ ——加速氧化阶段的权数, $\varphi_{T_{cpt}} = 0.4$;

15.5——煤样罐出气口氧浓度计算因子, %;



Figure 1. Model ZRJ-1 oxygen adsorption detection instrument with flow chromatograph

图 1. ZRJ-1 型流态色谱吸氧仪

140——交叉点温度计算因子℃; 300——修正因子。

将所测煤样交叉点温度及 70℃煤样罐出口氧浓度代入上式, 即可得出 20~40 目及 40~80 目煤样的判定指数, 再根据国家规定的煤自燃倾向性分类指标, 得出煤样的自燃倾向性指数及等级如表 1 所示。

2.4. 试验结果分析

2.4.1. 耗氧速率分析

根据组分质量守恒方程建立罐内氧气的一维对流扩散方程, 可得煤的标准耗氧速率计算公式[2]:

$$V_{O_2}^0(T) = \frac{QC_{O_2}^0}{SZn} \ln \frac{C_{O_2}^1}{C_{O_2}^2} \quad (2-4)$$

式中: $V_{O_2}^0(T)$ —— T 温度下煤样的标准耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$; Z ——罐内煤样高度, cm ;

$C_{O_2}^0$ ——新鲜风流中的氧浓度, 9.375 ; mol/m^3 ;

$C_{O_2}^1$ 、 $C_{O_2}^2$ ——煤样罐进、出口的氧浓度, mol/m^3 ;

Q ——气体流量, cm^3/min ; t ——时间, s ;

S ——罐的断面积, cm^2 ; n ——孔隙率, %。

式(2-4)表明, 耗氧速率与空气的流量 Q 及风流中的氧浓度 $C_{O_2}^0$ 成正比, 与煤样罐进出口的氧浓度的对数差($\ln C_{O_2}^1 - \ln C_{O_2}^2$)成正比, 空气中的氧浓度越高, 耗氧速率越大, 煤样越容易被氧化; 氧化与罐面积 S 和煤样的孔隙率 n 成反比, 煤样孔隙率越大, 则吸氧速率越小, 越难以氧化。

将煤样升温实验数据代入式(2-4), 得到塔山矿 3~5#煤层 30,509 工作面不同粒径的煤样耗氧速率与温度间关系, 如图 2 所示。

可以看出, 煤样的耗氧速率与温度呈幂函数关系曲线, 温度越高, 耗氧速率越大; 但在低温氧化阶段, 煤样的耗氧速率随温度增高的趋势是十分缓慢的, 只有当温度超过某一拐点温度后, 煤样耗氧速率才会急剧增大, 达到着火点之后的热解燃烧阶段耗氧速率将更大, 温度每升高 10℃, 反应速率(对应于耗氧速率)增加 2~4 倍(Vant-Hoff 定律)。40~80 目的小粒径煤样, 当温度超过 80℃~90℃后, 耗氧速率才随温度的增高而有较大提高; 而 20~40 目较大粒径煤样, 当煤样温度超过 150℃后, 耗氧速率才急速增加, 故耗氧速率还与煤样粒径的大小有关, 粒度较小的煤样发生急剧氧化的拐点温度越早, 自热期过渡到燃烧期的时间越短, 也更容易发生低温氧化; 粒度影响着煤的孔隙分布和内外表面积[3], 因此也就影响了煤的吸附能力。但粒度太小又会破坏这些微孔隙结构, 其物理吸附能力反而有所下降。

2.4.2. CO 生成速率分析

CO 的浓度变化即生成速率也与空气的流动及煤氧化生成的 CO 量及 CO 分子扩散有关, 其分析方程与煤标准耗氧速率计算相似, 根据组分质量守恒可得出相同温度下, 新鲜风流中的标准 CO 生成速率为 [1]:

Table 1. The spontaneous combustion tendency grade and index of coal sample

表 1. 煤样自燃倾向性等级及指数

煤样	40~80 目	20~40 目
70℃ $C_{O_2}/\%$	19.73	20.9
交叉点温度/℃	175.7	192.9
自燃指数 I	762	1015
自燃倾向性等级	$600 \leq I \leq 1200$ II 类自燃	$600 \leq I \leq 1200$ II 类自燃

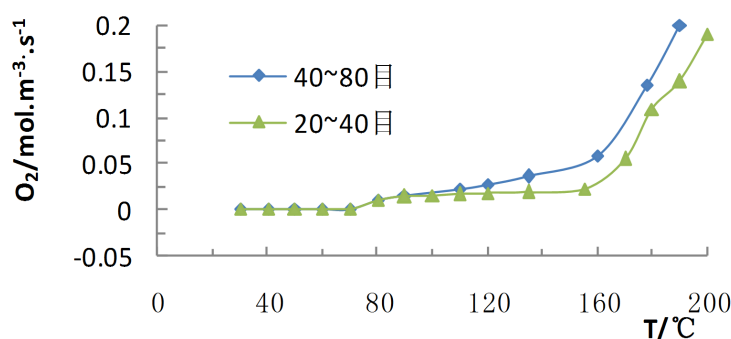


Figure 2. The variance curve of oxygen consumption rate with variable temperature in 3~5[#] coal layer

图 2. 3~5[#]煤层耗氧速率随温度变化曲线

$$V_{CO}^0(T) = \frac{C_{CO}^2}{C_{O_2}^1 - C_{O_2}^2} V_{O_2}^0(T) \quad (2-4)$$

式中: $V_{CO}^0(T)$ —— T 温度下煤样的标准 CO 生成速率, mol/(cm³·s);

C_{CO}^2 ——煤样罐出口的 CO 浓度, mol/m³。

将煤样升温实验数据代入式(2-4), 得到中煤塔山煤矿 3~5[#]煤层 30,509 工作面不同粒径的煤样 CO 生成速率随温度的变化曲线, 如图 3 所示。

由式(2-4)及图 3 可以看出, CO 生成速率与煤样的标准耗氧速率成正比, 与温度呈幂指数关系, 温度越高, 耗氧速率越大, CO 生成速率也越大。CO 浓度出现的很早, 在较低的温度时(常温下 30°C~40°C) 即有 CO 的产生, 但低温氧化阶段煤样的 CO 生成速率随温度增高的趋势的变化是缓慢的, 只有当温度超过某一拐点温度后, 煤样耗氧速率才会急剧增大; 两种不同径粒 40~80 目、20~40 目 CO 生成速率的幂曲线形式基本相同, 40~80 目煤样 CO 生成速率的拐点温度为 100°C~110°C, 20~40 目煤样要略微滞后。

2.4.3. C₂H₄ 生成速率分析

与 CO 的计算方法相同, 将煤样升温实验数据代入公式(2-4), 得出中煤塔山煤矿 3~5[#]煤层不同粒径煤 C₂H₄ (乙烯)生成速率随温度的变化曲线, 如图 4 所示。

不难看出, 可以检测到的 C₂H₄ 浓度在 100°C~120°C 之后, 小粒径的体积分数大于大粒径煤样。比较 CO 与 C₂H₄ 出现的温度, 可以看出 CO 的出现温度低于烯烃, 出现 CO 之前为长时间缓慢的蓄热阶段, 故用 Graham 系数法 I_{CO} 或自燃倾向性判定指数 I 来预测预报煤的自燃发火, 是切实可行的方法。

2.4.4. 煤中的含氧官能团随煤化程度的变化

煤中的含氧官能团随煤化程度的增加而急剧降低, 尤其以羟基降低的最多, 其次是羰基(-C=O-)和羧基(-COOH), 在煤化变质过程中甲氧基(-OCH₃)首先消失, 继续煤化变质接着消失的是羧基, 它在含碳量大于 78% 的烟煤中已不再存在, 而羟基(-OH)和羰基仅仅是在数量上明显减少, 即使在无烟煤中羟基和羰基都依然存在, 而醚键(R-O-R)在中等碳化变质程度的煤中相当可观, 当 C > 92% (无烟煤)时, 所有的氧都将以活性氧(醚键)的形式存在于煤体之中; 煤中含氧官能团随煤化程度变化如图 5 所示。

3. 红外光谱试验

相同的化学键或基团在不同构型的分子中, 其振动频率改变不大, 故红外图谱中的吸收峰与煤大分子中各基团的振动形式相对应, 有固定的特征频率。

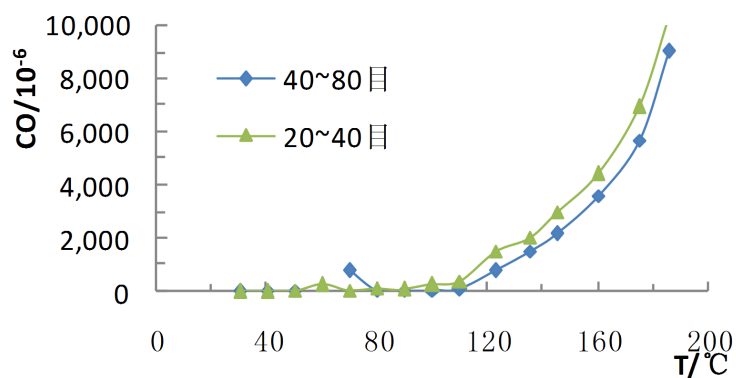


Figure 3. The variance curve of CO-concentration with variable temperature in 3~5[#] coal layer

图 3. 3~5[#]煤层 CO 浓度随温度的变化曲线

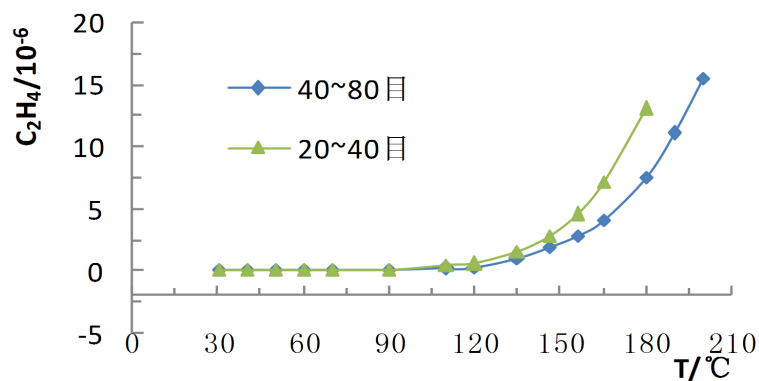


Figure 4. The variance curve of C₂H₄ with variable temperature in 3~5[#] coal layer

图 4. 3~5[#]煤层 C₂H₄ 随温度变化曲线

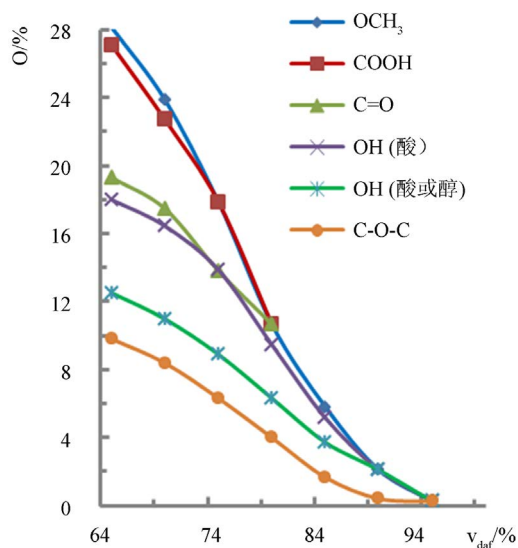


Figure 5. The distribution curve of groups containing oxygen in varying degrees of coal metamorphism

图 5. 不同煤化变质程度含氧官能团分布曲线

不同分子的结构不同, 化学键的力常数不同, 成键原子的质量不同, 导致振动频率不同; 频率波数与化学键力常数 K 及成键原子的质量 m 呈以下关系:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (3-1)$$

式中: σ ——为键的振动基频, cm^{-1} ; C ——光速; K ——化学键力常数, 代表键伸缩和张合的难易程度, $10^{10}\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$;

$$m——质量, 为 A、B 原子的折合质量, $m = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$ 。$$

上式说明, 键的振动频率与键力常数的平方根成正比, 与原子质量的平方根成反比。键能增大, $k\uparrow$, 则 $\sigma\uparrow$; 成键原子质量增大 $m\downarrow$, 则 $\sigma\uparrow$ 。如 C-H 单键的键力常数 5N , 碳、氢原子的质量分别为 $12/(6.02 \times 10^{23})$ 、 $1/(6.02 \times 10^{23})$, 代入式(3-1)得振动频率为 $\sigma \approx 3040 \text{ cm}^{-1}$, 接近 C-H 键的实际振动频率 $2975\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$; 分子振动时有偶极矩的改变, 才会产生明显的吸收峰; 基团内原子之间化学键的弯曲振动所需能量远比伸缩振动的能量低, 因此弯曲振动的吸收峰波数比相应键伸缩振动的波数低; 如甲基和醛基的 C-H 键伸缩振动波数($\nu_{\text{C-H}}$)比弯曲振动波数($\delta_{\text{C-H}}$)大 1 倍多; 表 2 计算结果说明了频率波数与化学键力常数 K 及成键原子的质量 m 关系。

3.1. 傅里叶红外光谱 FTIR 试验分析原理

采用德国的 TENSOR37 型傅里叶红外光谱 FTIR 分析仪, 从室温开始每隔 20°C 加热, 将制好的煤样与 KBr 晶体以 1:200 的比例, 在玛瑙钵中磨细混匀在磨具中压制成观察薄片, 移入红外光谱仪样品仓进行测试; 波数范围从 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4.0 cm^{-1} , 样品累计扫描 32 次, 同时对比空白 KBr 片背景扫描 16 次, 以获得高质量光谱。叶红外光谱仪以一定频率的光源发出稳定、高强度、连续波长的红外辐射光, 经中红外光干涉仪的分束器分束成等强的两束光—反射光与透射光, 分别反射、透射到定镜与动镜, 反射、透射光射向试样及探测器, 扫描电机控制光栅或棱镜的转角, 使色散光按频率由高到低聚焦在检测器上, 当煤样受连续变化的红外光照射时, 如果煤分子中某个基团的频率与照射红外线相同, 这个基团就吸收相当频率的红外线, 键与基团对红外光产生的吸收效应, 内能提高、产生共振能级跃迁, 透过煤样到达检测仪的光因吸收而减弱, 检测仪检测、记录、放大、过滤、数字化处理, 将煤分子对红外线的吸收频率波数($\text{次}\cdot\text{cm}^{-1}$), 变换成单通道红外光谱图, 再与干涉图谱比较, 从而推测出化合物的结构成分与键和基团的类型。

3.2. 红外光谱试验及红外光谱图

在红外区域出现的分子振动光谱的吸收峰位置与强度, 取决于分子中各基团的振动形式和相邻基团的影响。掌握了各种基团的振动频率(即吸收峰的位置)及吸收峰的位移规律, 就可通过光谱解析来确定试

Table 2. The frequency wave number and bond force constant and the relation of atomic mass

表 2. 频率波数与键力常数及原子质量关系

化学键型	C≡C	C=C	C-C
$K/10^{10}\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	12~18	8~12	4~6
σ/cm^{-1}	2100~2260	1620~1680	700~1200
化学键型	C-H	C-N	C-O
σ/cm^{-1}	2853~2960	1180~1360	1080~1300

样中存在哪些化合物或官能团, 并对这些官能团的含量进行定性、定量分析。六个温度下取样点[4]和原煤样的红外光谱实验结果如图 3 所示, 光谱波峰从左至右的编号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]、7[#]、8[#]、9[#]、10[#]见表 3 示。

3.3. 微观结构分析

最常见的化学基团在 3500~550 cm⁻¹ (2.1~12.1 μm) 的红外区, 是主要的特征基团频率区域; 不同基团的震荡位置, 直观反应了煤分子结构在不同温度下的微观变化, 可将这个波数范围分为官能团区——4000~1300 和指纹区——1300~650 cm⁻¹ 两大区域。

1) 官能团区的 X-H 伸缩振动(沿键轴方向振动, 键长发生伸缩变化)区, 波数为 4000~2500 cm⁻¹, X 是 O、N、C、S 原子。主要包括 O-H、N-H、C-H 和 S-H 键的伸缩振动, 本煤样试验中主要是羟基或氨基的伸缩振动(1[#]峰)及甲基、亚甲基的伸缩振动(3[#]、4[#])及 KBr 压片中的水分(2[#]), 高于 3000 cm⁻¹ 属于不饱和 C-H 伸缩振动吸收, 一般为烯、炔、或芳香化合物; 比较原煤样和氧化煤样的 FTIR 红外光谱发现, 原煤在 3610、3649 cm⁻¹ 位置的羟基-OH 伸缩振动吸收峰, 在氧化煤样中消失, -OH 被氧化为脂肪族二羧酸 C=O 的伸缩振动吸收峰 1699cm⁻¹; 芳香族胺 NH 的吸收峰 3416 cm⁻¹ 由宽峰氧化位移分裂成两个尖锐的吸收峰 3419、3444 cm⁻¹; 1[#]谱峰 3420 cm⁻¹ 的羟基或胺基的伸缩振动, 是随着氧化温度的升高, 吸收峰的形状和强度均有减弱的趋势, 但弱化的不明显, 说明醇、酚类的羟基-OH 在低温时氧化较弱。低于 3000 cm⁻¹ 的饱和 C-H 甲基、亚甲基伸缩振动吸收峰 2918、2855 cm⁻¹, 相对强度明显降低, 也是氧化导致的。

官能团区三键 - 炔、累积双键 - 稀伸缩振动区 2500~1900 cm⁻¹ 及双键伸缩振动区 1900~1300 cm⁻¹。包括 C=O、C=OH、等伸缩振动及芳环的骨架振动。煤样试验中主要羧酸盐的伸缩振动(5[#])、芳烃的伸缩振动(6[#])、芳烃 - 羰基 C=C、羧酸面内伸缩振动(7[#])。不饱和开链稀炔烃的双键和三键不太牢固, 比较容易断裂。

羧酸盐-C=O 的伸缩振动(5[#]), 是随着煤温的升高其振动强度逐渐减弱, 当煤温升高至 100℃ 以上时, 羰基即被完全氧化。羧酸 COOH 的吸收峰由 1704 cm⁻¹ 的尖峰减弱成肩峰并移至 1699 cm⁻¹, 羧酸 COH 面内伸缩吸收峰 1436 cm⁻¹ 的峰强度减弱, 形状基本无变化, 在整个氧化过程中的煤温都小于 100℃。芳

Table 3. The character attribution of main absorption peaks of coal samples
表 3. 煤样主要吸收峰归属特征

谱峰编号	区域	谱峰位置/cm ⁻¹	官能团	波长/μm	归属
1 [#]		3420	-OH	2171	羟基或胺基的伸缩振动
2 [#]	X-H 伸缩	3050		3140	KBr 中的水分
3 [#]	振动区	2910	-CH ₃	3143	甲基伸缩振动
4 [#]		2838	-CH ₂	3152	亚甲基伸缩振动
5 [#]	双、三键	1715	-C=O	5183	羧酸盐的伸缩振动
6 [#]	伸缩	1600	C=O	5188	芳烃的伸缩振动
7 [#]	振动区	1450	C=OH	6125	芳烃、羧酸面内伸缩振动
8 [#]	X-Y 伸缩	1200	-C-O	6199	酚、醇、醚、脂的 C-O 伸缩振动
9 [#]	X-H 变形	1020		10195	灰分(矿物质)
10 [#]	振动区	550	-SH	12107	芳香双硫醚的伸缩振

环骨架的振动吸收峰 1601 cm^{-1} 峰强度相应降低, 形状也无变化, 说明在煤的低温氧化中, 芳香烃难以被氧化。

2) 指纹区的 X-Y 伸缩振动及 X-H 变形振动区 < 1300 。这个区域的光谱较复杂, 主要包括 C-H、C-X 的变形振动, C-O、C-X 的伸缩振动, 以及 C-C 单键骨架振动等。这个区域中从 $1300\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 的区域又称指纹区。由于各种单键的伸缩振动之间及 C-H 变形振动之间发生相互耦合的结果, 使得该区域里的吸收带变得尤为复杂, 并且对结构上的微小变化及其敏感。有些谱峰无法确定是否为基团频率, 但利于表征分子的特征, 对鉴定化合物极有价值。本煤样试验主要是酚、醇、醚、脂的 C-O 伸缩振动(8[#])、灰分(9[#])及芳香双硫醚的伸缩振动(10[#])。灰分在整个氧化过程中的峰强度和峰形状基本不变, 说明它在低温氧化过程中没有被破坏; 而芳香双流醚的伸缩振动则是随着温度的升高峰强度逐渐减弱, 且愈加明显, 此是硫醚键在氧化过程中断裂的外在表现。

芳香族酸是随着煤化程度的增加而增加的, 低分子酸是随煤化程度的增加而减少的, 甲基- CH_3 、亚甲基- CH_2 、羧基- COOH 、碳基 $\text{C}=\text{O}$ 、羟基- OH 及其酸与醇均随碳化程度的增加而减少。煤及衍生物(腐殖酸、氢化物、溶剂提抽物)的红外光谱研究证实, 各种官能团和结构都有其特征的吸收峰, 其吸收峰范围见表 3 及图 6 所示。

3.4. 分析结论

分析图 6 可以得出如下定性结论:

1) 在 3450 cm^{-1} 附近有羟基吸收峰。煤中羟基是氢键化的, 故谱峰的位置由 3300 cm^{-1} 移到 3450 cm^{-1} 。随着氧化温度的升高, 吸收峰的强度与形状呈弱化趋势; 随着煤化程度加深, 该吸收峰也减弱, 表征羟基减少。

2) 在 2910 cm^{-1} 附近呈现甲基- CH_3 、 2838 cm^{-1} 附近呈现亚甲基- CH_2 脂肪烃的吸收峰。随着氧化温度的升高, 其峰强度减弱极为明显(含碳量 $\geq 81.5\%$ 的中等煤化程度后均为急剧减弱), 说明它们大部分被氧化。

3) 在 1715 附近呈现羧酸盐的吸收峰、在 1600 cm^{-1} 附近呈现芳烃的吸收峰, 随着氧化煤温的升高, 其吸收峰强度逐渐减弱, 当煤温达到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时基本消失, 羧基被完全氧化。

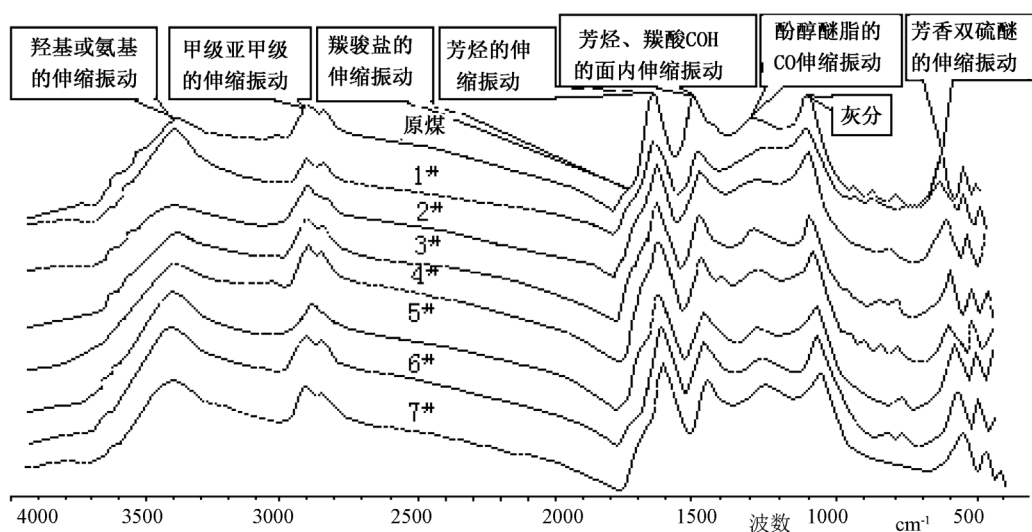


Figure 6. The infrared spectrum analysis of coal samples
图 6. 煤样的红外分析光谱图

4) 在 1450 cm^{-1} 附近呈现芳烃、羧酸 $\text{C}=\text{OH}$ 的面内吸收峰, 芳香烃中不饱和烃键(\geq 两键), 在整个氧化过程中煤温不超过 100°C , 各煤样峰强度和形状基本相同, 说明煤在低温氧化过程中, 芳香烃难以被氧化, 与芳香核体 $\text{C}=\text{C}$ 双键的键能高、稳定、难以被氧化断裂是相符合的。

5) 在 1200 cm^{-1} 附近呈现酚 $\text{R}-\text{OH}$ 、醇 $-\text{OH}$ 、醚 $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ 、脂的 $\text{C}-\text{O}$ 的非芳香环结构吸收峰, 煤的非芳香环结构易于氧化。

红外光谱中不含脂肪族的烯键 $\text{C}=\text{C}$ 和炔键 $\text{C}\equiv\text{C}$, 在含碳量 $> 80\%$ 的烟煤中, 只有微量或不含羧基 $-\text{COOH}$ 和甲氧基 $-\text{OCH}_3$ 官能团。

6) 在 1020 cm^{-1} 附近呈现矿物质(灰分)吸收峰, 在整个氧化过程中, 其峰强度和形状基本保持不变, 说明在氧化过程中没有被氧化破坏。

7) 在 550 cm^{-1} 附近呈现芳香双硫醚吸收峰, 随着温度的升高, 峰强度逐渐减弱, 且越加明显这是硫醚键 $-\text{S}-\text{S}-$ 被氧化断裂的表征。

煤在 70°C 以下在 1020 cm^{-1} 附近呈现氧化速度很慢, 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 $70^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$, 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; $150^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 腐殖酸产率达到最高值; 超过 250°C , 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, 苯羧酸产率很低, 大量生成的是 CO_2 和 H_2O 。

4. 结语

通过程序升温试验分析了耗氧速率与温度的变化关系, 分析了 CO 、 C_2H_4 气体的生成规律, 找出了不同粒径煤样 CO 与 C_2H_4 的生成量随温度增加的变化曲线; 得出 CO 可以作为煤自燃发火的标志性气体, C_2H_4 可作为辅助性气体, 用 I 指数判定出 3~5# 煤层自燃发火的倾向性。通过傅里叶变换红外光谱试验, 得到了不同温度下处理煤样的红外光谱, 反应了各种官能团和结构都有其特征的吸收峰范围, 得出部分煤样表面分子结构成分及在不同温度下的微观变化和官能团的种类, 以及含氧冠能团与挥发分含量及碳化程度的关系, 为煤矿的自燃防灭火提供了有益的参考数据。

参考文献

- [1] 俞启香. 矿井瓦斯防治[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1993: 9-27.
- [2] 刘伟, 秦跃平, 乔琨, 等. 煤耗氧速率与 CO 生成速率的计算及实验论证[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(6): 1141-1147.
- [3] 谢应明, 张国枢, 戴广龙, 等. 烟煤低温氧化规律的实验研究[J]. 淮南工业学院学报, 2001, 21(1): 7-9.
- [4] 刘吉波. 大同塔山石炭二叠纪烟煤的 TG-DTG 分析[J]. 有机化学研究, 2018, 6(2): 69-75.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2330-5231, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: jocr@hanspub.org