

王涌宇, 邬剑明, 王俊峰, 等. 煤氧化过程中 CO 生成机理的原位红外实验研究[J]. 煤炭学报, 2016, 41(2): 451-457. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2015.0245

Wang Yongyu, Wu Jianming, Wang Junfeng, et al. Research on the release mechanism of CO in coal oxidation using in-situ FTIR[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(2): 451-457. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2015.0245

煤氧化过程中 CO 生成机理的原位红外实验研究

王涌宇, 邬剑明, 王俊峰, 张玉龙, 唐一博

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:为了明确煤氧化过程中 CO 的生成机理与生成途径, 利用红外光谱仪与原位反应池, 研究了煤低温氧化过程中, 醛基、酮基与醌基 3 种官能团与 CO 产生规律的关联性, 并对 3 种 CO 前驱体的表观活化能进行了推导计算。结果表明: 煤在不同氧化阶段的 CO 是由不同的前驱体生成; 3 种 CO 前驱体生成的表观活化能值均小于 CO 释放活化能, CO 前驱体生成反应速率大于 CO 前驱体分解反应速率; 在煤低温初始氧化阶段, 对于变质程度较低的褐煤, 酮类化合物为生成 CO 的主要前驱体, 而在变质程度较高的无烟煤中, CO 释放的主要前驱体为醌类化合物。当煤体温度升高至 80 °C, 醛基、酮基与醌基 3 种官能团的化合物共同作为煤氧化生成 CO 的前驱体, 当煤体温度高于 150 °C, 醛类化合物为生成 CO 的前驱体, 与煤种无关。

关键词:煤; 低温氧化; CO 前驱体; 原位红外; 生成机理

中图分类号:TD752.2 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2016)02-0451-07

Research on the release mechanism of CO in coal oxidation using in-situ FTIR

WANG Yong-yu, WU Jian-ming, WANG Jun-feng, ZHANG Yu-long, TANG Yi-bo

(College of Mining and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: To further definite the generation mechanism and routes of CO in coal oxidation, infrared spectrometer and in-situ reaction pool were used to investigate the change rule of aldehyde group, ketone group and quinone group with changing temperatures and CO concentrations, meanwhile, the apparent activation energy of CO precursor was calculated. The results show that CO is generated by different precursors. The apparent activation energy in generating three kinds of precursors is less than the activation energy in releasing CO, so the reactive rate for the production of CO precursors is greater than the reactive rate for the decomposition of CO precursors. In the coal initial phase at low temperature, ketone compounds are main precursor to generate CO in lignite, while quinones compounds serve as the main precursor to generate CO in anthracite. When oxidizing temperature is up to 80 °C, three kinds of functional groups of compound are CO precursor. When temperature is higher than 150 °C, aldehyde group is the precursor of CO, regardless of coal type.

Key words: coal; low-temperature oxidation; CO precursor; in-situ FTIR; generation mechanism

煤炭自燃是煤矿开采和储运过程中主要的自然灾害之一,煤氧化自燃过程伴随着各种气相产物的产

生^[1-2]。通过研究气相产物特别是 CO 的氧化分解过程,有助于揭开煤氧化自燃机理。Wang, H. H. 等发

收稿日期:2015-03-02 修回日期:2015-04-20 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21176165,51274146)

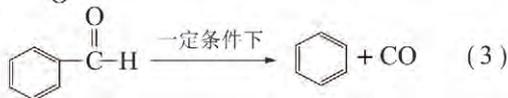
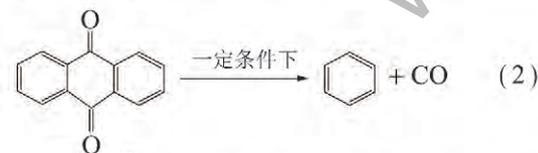
作者简介:王涌宇(1988—),男,河南信阳人,博士研究生。E-mail:wangyongyu6666@163.com。通讯作者:邬剑明(1964—),男,山西河曲人,教授,博士生导师。Tel:0316-6066518, E-mail:tyutwj@163.com

现 α 位亚甲基或者与—OR 相连的亚甲基首先被氧化,容易进一步分解为羰基、羧酸等活性官能团^[3-4]。Baris K 等根据活性官能团的特性认为不稳定的过氧化物就是释放 CO_2 和 CO 前驱体,羧酸分解会生成 CO_2 ,羰基化合物的分解会释放 CO ^[5-6]。王德明等基于量子化学理论,提出了煤自燃中基元反应间的相互关系,认为 CO 是由醛基自由基脱羧反应生成^[7]。葛岭梅等将煤置于流化床内,采取峰拟合手段和红外差减光谱定量地分析了官能团的变化趋势,发现含酮基化合物分解生成 CO ^[8]。

由于煤自燃结构的复杂性与多样性,目前的研究大多只是针对煤中的个别或部分活性基团开展研究,造成目前对煤氧化产生 CO 机理认识的偏差性。为此,本文以煤氧化的主要气相产物 CO 为研究对象,利用 FTIR、恒温氧化及氧化动力学等理论及计算技术,探究煤分子内部氧化生成 CO 的主要官能团与前驱体,明确其生成机理与生成途径,在气相氧化产物层面上进一步揭示煤氧化自燃的机理。

1 CO 生成路径

煤低温氧化产生的 CO 常被作为指标气体用于煤自燃早期预测预报及防治过程中。探究 CO 气体的生成途径,有助于探讨煤氧化自燃机理,根据现有的研究成果^[7-10],在官能团水平上 CO 气体生成途径主要有(以芳香基团为例)



反应式(1)~(3)分别描述了酮基化合物、醌基化合物和醛基化合物在一定条件下分解为 CO 的反应过程,代表 3 种不同的 CO 生成途径。在前人的研究基础上,重点探究 CO 气体的生成机理。

2 实 验

2.1 恒温氧化实验

2.1.1 实验装置

煤的恒温氧化实验装置如图 1 所示。主要包括:
① 鼓风恒温箱,包含温度控制系统,显示屏和保温

层;② 容积为 100 mL 的煤样反应罐若干,该反应罐为密封绝热罐;③ 温度测试系统,包括热电偶,测温仪;④ 气体分析系统,采用 GC-950 型气相色谱分析仪,配以氢焰检测器和热导检测器^[11]。

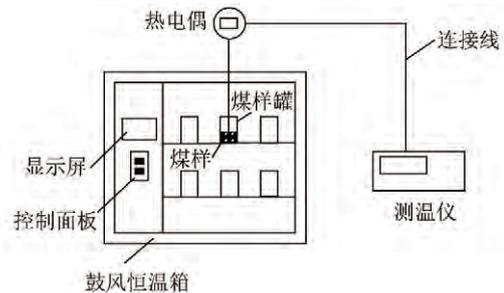


图 1 煤恒温氧化特性测试装置

Fig. 1 Coal oxidation experimental set-up in the constant temperature

2.1.2 实验过程与结果

选用锡盟褐煤、神东亚烟煤和晋城无烟煤作为实验煤样。恒温氧化实验分别在 60, 80, 100, 125, 150, 175 和 200 °C 温度下进行,实验时分别取 1 g 煤样放入煤样罐内,7 h 后测定分析煤氧化气相产物,重点监测 CO 生成量的变化规律,如图 2 所示,3 种煤氧化生成的 CO 气体量均随着温度的升高逐渐呈增加趋势,150 °C 以后剧烈增加。

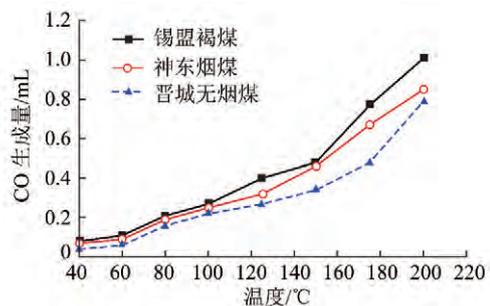


图 2 不同煤种氧化反应的 CO 生成量

Fig. 2 CO concentration of oxidation reaction under different coal types

2.2 原位红外氧化实验

2.2.1 实验装置

德国 Bruker VERTEX 70 型红外光谱仪, Pike EZ-Zone 型原位反应池及温控仪。

2.2.2 实验准备与过程

将制备好的煤样(80~120 目)放入样品池内,向原位反应池内通入 30 mL/min 的空气,测定原煤的红外光谱谱图;将温度设为恒温氧化温度,依此为 40, 60, 80, 100, 125, 150, 175, 200 和 230 °C。等煤样温度升到设定温度后,进行恒温氧化实验,氧化时间为 7 h。在开始的 10 min,每隔 1 min 对氧化煤样进行红外光谱测定;在 10~60 min,每隔 5 min 对氧化煤样

进行红外光谱测定;在1~3 h,每隔15 min对氧化煤样进行红外光谱测定;在3~7 h,每隔30 min对氧化煤样进行红外光谱测定。每个温度点下的恒温氧化实验重复2次,减小误差。

2.2.3 实验结果与分析

某一时刻氧化煤样的红外谱图与原煤谱图的差减谱图可以更清楚地反映氧化过程中各活性官能团组分的变化趋势,因此,按照位红外光谱实验步骤,可以得到锡盟褐煤、神东亚烟煤和晋城烟煤3种煤在不同恒温氧化温度与不同氧化时间的红外

差谱图。以100℃反应条件为例,3种煤的红外光谱的K-M吸光度随氧化时间变化的差谱图如图3所示。可以看出,官能团的红外差谱图变化趋势相似,但光谱的位置、强度与峰形有很大区别,因此红外差谱图常用来定性、定量的分析活性官能团种类、浓度等信息。为了研究酮基(1650 cm⁻¹)、醛基(1712 cm⁻¹)、醌基(1677 cm⁻¹)3种基团变化趋势与CO气相产物之间的关系,选取7 h下3种基团随不同恒温氧化温度的吸光峰面积作为研究对象,其变化趋势如图4所示。

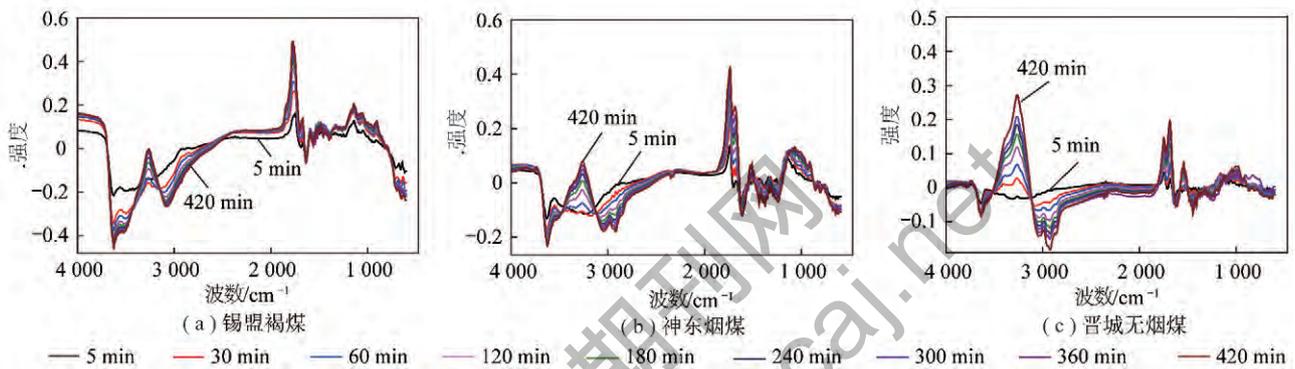


图3 100℃下不同煤种煤红外差减谱图随氧化时间的变化规律

Fig. 3 Evolution of FTIR substr. spectra of different coal types with oxidation time at 100 °C

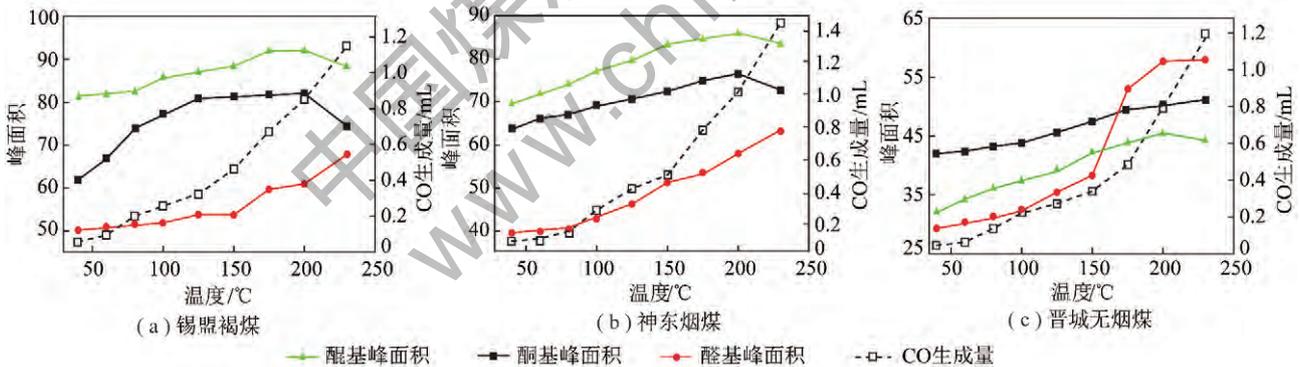


图4 不同煤种3种基团氧化反应的吸光峰面积

Fig. 4 Absorption peak area of three groups with oxidation reaction

由图4可知,在褐煤低温氧化初始阶段,CO生成量随着温度的升高逐渐增加,而此时酮基含量也呈现增加趋势,醛基、醌基含量变化不大;当温度升至80℃以上,CO生成量进入加速增加阶段,此阶段酮基与醌基含量均逐渐增加,但增加趋势较为缓慢,而醛基含量变化不明显;当温度高于150℃时,CO生成量呈近指数形式快速增加,酮基与醌基含量变化不大,而醛基含量明显呈增加趋势;在200℃以上,酮基与醌基逐渐下降,而醛基含量持续增加。

在烟煤的低温氧化初始阶段,酮基、醌基含量均随着CO含量的增加而缓慢增加,醛基含量比较稳定;当温度升至80℃以上,煤氧化进程进入加速阶

段,在CO含量均加速增加的同时,酮基、醌基与醛基也逐渐增加;150℃以后,CO生成量呈近指数形式快速增加,而酮基、醌基含量逐渐稳定,醛基含量随着CO含量的增加也快速增加。

在无烟煤氧化进程中,当温度低于80℃时,随着CO生成量的增加,醌基含量也逐渐增加,此时,酮基与醛基变化不大;温度高于80℃,酮基与醌基含量均逐渐增加,CO含量也随之增加;当温度高于150℃,CO含量快速增加,而酮基与醌基含量增加趋势不明显,反而醛基含量在此阶段急剧增加。

综上所述,对于不同煤种,煤氧化生成CO的量总体变化趋势相似,但各个氧化阶段的3种CO前驱

体含量变化趋势却存在差异,如褐煤初始阶段酮基含量呈增加趋势,而此阶段无烟煤醌基含量逐渐增加,因此笔者认为不同煤种,不同氧化阶段的CO是由不同前驱体生成的。

3 CO生成动力学特性

煤低温氧化过程中,醛基、醌基、酮基3种羰基化合物在分解产生CO的同时,也各自通过不同途径不断生成^[12-13]。醛基、醌基、酮基化合物在不同温度,

随不同时间的变化趋势如图5所示。

由图5可以看出,3种官能团含量均随着氧化温度、氧化时间的增加呈增加趋势,但不同温度下其增加趋势不同。3种官能团含量的增加,对于不同氧化阶段CO的生成起着重要作用,其氧化反应动力学参数,包括反应速率、活化能可以反映其氧化行为影响CO生成的实质,为此,笔者依据动力学反应方程对醛基、醌基、酮基3种羰基化合物进行动力学特性的研究^[13-14]。

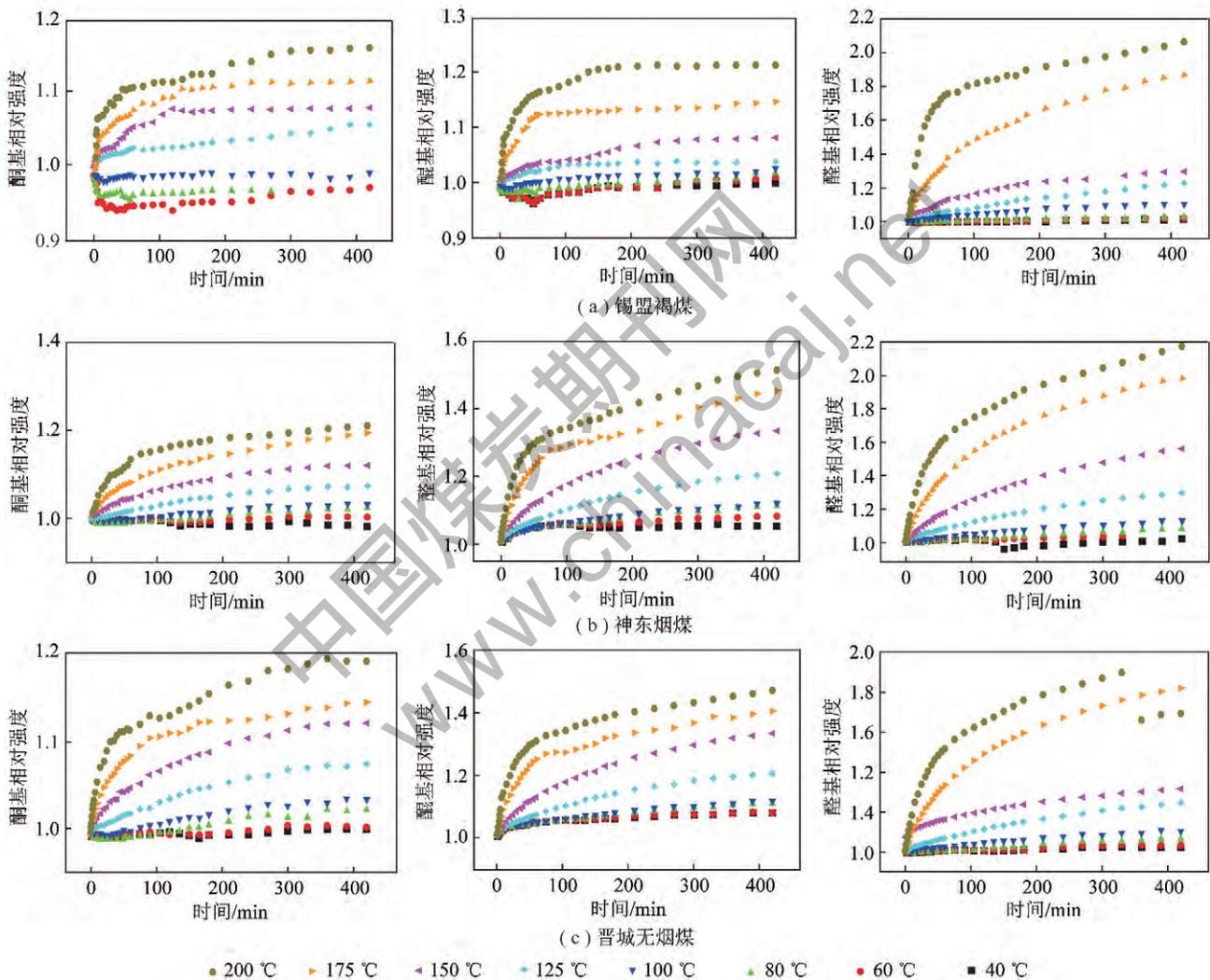


图5 不同氧化温度下3种基团随氧化时间的变化规律

Fig. 5 Change rules of three groups versus oxidation time at different temperature

3.1 CO前驱体反应速率

煤氧化过程中,C=O组分反应速率可以表示为反应浓度的函数,即

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (4)$$

式中,C为反应物浓度,% ;t为反应时间,min ;k为反应速率常数;n为反应级数。

由式(4)得

$$-\frac{dC}{C^n} = kdt$$

等式两边同时积分,得

$$-\int_{C_0}^C C^{-n} dC = k \int_0^t dt$$

式中,C₀为原煤中C=O组分的含量。

在煤的低温氧化过程中,煤氧复合反应的级数在1左右^[15-16],即n取1。

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (5)$$

从式(5)发现,当 $\ln \frac{C}{C_0}$ 与氧化时间 t 呈线性关系时,通过斜率可以计算不同温度下的反应速率。在煤初始氧化阶段, $\ln \frac{C}{C_0}$ 与 t 呈近线性变化,而后随着氧化时间的延长,煤表面活性位点不断减少,反应

趋势变缓,出现拐点,并且随着温度升高,煤氧反应进程越激烈,出现拐点的时间越快。在拐点出现之前的反应速率更能反映煤低温氧化的本征反应。因此,选取 $\ln \frac{C}{C_0}$ 与 t 呈近线性关系时为研究对象,其斜率即为该温度下的反应速率,具体反应速率计算结果见表 1。

表 1 3 种基团在不同氧化温度下的反应速率常数

Table 1 Rate constants for the oxidation reactions of three groups at different temperature

反应温度/℃	锡盟褐煤/ 10^{-4} min^{-1}			神东烟煤/ 10^{-4} min^{-1}			晋城无烟煤/ 10^{-4} min^{-1}		
	醛基	醌基	酮基	醛基	醌基	酮基	醛基	醌基	酮基
40	4.10	4.10	5.50	1.65	1.20	0.50	0.50	0.80	0.24
60	5.60	6.80	6.90	1.85	2.20	0.83	0.77	1.10	0.38
80	11.20	8.50	8.60	4.10	3.10	1.20	2.80	2.10	0.95
100	14.00	9.20	10.00	5.10	4.90	2.10	7.10	9.10	3.10
125	30.10	20.10	19.90	17.00	14.10	3.90	21.10	16.10	5.20
150	88.00	39.80	30.10	30.10	20.10	6.20	35.20	28.10	10.80
175	175.00	100.20	70.00	67.10	79.20	27.20	99.30	88.10	20.20
200	395.00	185.10	168.20	162.20	150.30	48.10	178.20	176.20	75.10

3.2 CO 前驱体活化能

根据 Arrhenius 方程

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

等式两边同时取对数得

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A$$

通过对 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,计算斜率可得到不同官能团的氧化反应活化能。

对表 1 的数据进行 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图处理,结果如图 6 所示。3 种煤的醛基、醌基、酮基组分,其 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系有明显的阶段性。其中,353 K (80 °C) 之前为第 1 反应阶段,353 ~ 423 K (80 ~ 150 °C) 为第 2

反应阶段,423 ~ 473 K (150 ~ 200 °C) 为第 3 反应阶段,353 K (80 °C) 与 423 K (150 °C) 可以作为煤低温氧化过程的 2 个临界温度点,这与煤氧化进程中 CO 与 3 种 CO 前驱体的变化规律相一致。由曲线斜率可以看出,同一种官能团在不同反应阶段具有不同的活化能,表明官能团的反应活化能随着煤氧反应的进行不断变化。同理,在煤恒温氧化实验中,利用最小二乘法对拐点之前的 CO 生成量随反应时间的变化进行线性拟合,所得直线的斜率即为 CO 的释放速率。根据 Arrhenius 方程计算各种煤的 3 种 CO 前驱体及 CO 在不同反应阶段的的活化能结果见表 2。

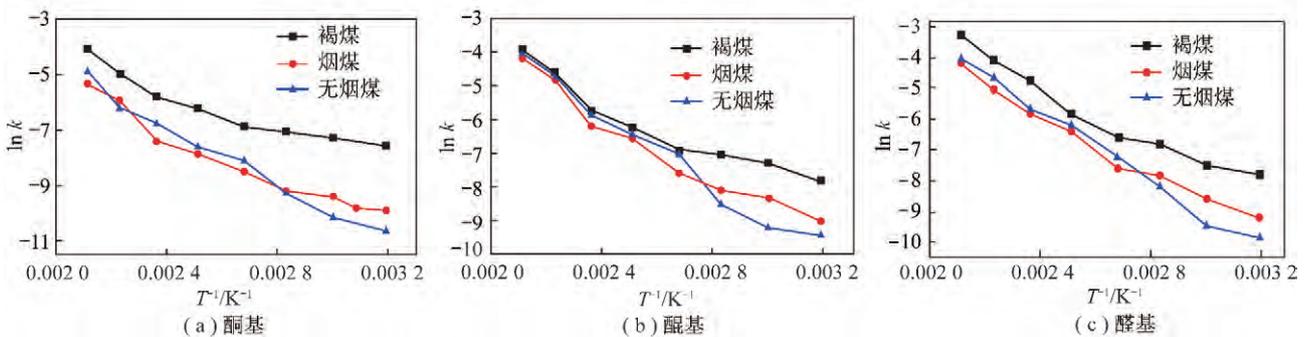


图 6 3 种煤中醛基、醌基、酮基变化的 $\ln k$ 与 $1/T$ 关系

Fig. 6 Arrhenius plots for aldehyde, quinonyl and ketone group of the three coals

由于 3 种 CO 前驱体在分解产生 CO 的同时,也由其他官能团转化补充,因此表 2 中的活化能均为表观活化能,反映了醛基、醌基与酮基在氧化阶段整体本征反应特征。活化能可以作为划分煤的自然倾向

性的指标,反映了氧化反应的难易程度^[16-17],由表 2 可知,同一氧化阶段,3 种 CO 前驱体生成的活化能均小于 CO 释放活化能,即 CO 前驱体生成反应速率大于 CO 前驱体分解反应速率,即,如果 CO 前驱体生成

表2 不同反应阶段的各个组分的活化能

Table 2 Apparent activation energies for the three stages of each component

kJ/mol

组分	锡盟褐煤			神东烟煤			晋城无烟煤		
	第1阶段	第2阶段	第3阶段	第1阶段	第2阶段	第3阶段	第1阶段	第2阶段	第3阶段
醛基	22.86	36.61	50.48	20.00	38.52	55.97	39.10	40.87	54.31
醌基	20.54	28.60	60.87	20.96	41.99	67.37	20.79	44.71	61.34
酮基	10.25	28.01	63.94	20.91	37.68	69.65	31.32	41.35	63.32
CO	36.73	76.72	128.31	42.84	75.29	148.31	48.72	103.60	150.60

CO,其煤体中CO前驱体含量应该呈增加趋势变化。

当锡盟褐煤处在第1氧化阶段时,酮基的活化能为10.25 kJ/mol,明显小于醛基与醌基的活化能,表明锡盟褐煤在氧化过程中酮基更容易生成,图4也证实了褐煤中酮含量随着煤氧反应的进行而增加,保证了CO生成量的增加。而对于同阶段的晋城无烟煤,醌基的活化能为20.79 kJ/mol,同样低于醛基与酮基的活化能,表明此阶段的晋城褐煤煤氧反应主要生成醌基,保证了CO释放量的增加,神东烟煤第1阶段的醛基、醌基与酮基活化能都接近于20 kJ/mol,相差不大。第2阶段较之第1阶段,各个基团活化能均不断增加。在第3阶段,锡盟褐煤醛基活化能为50.48 kJ/mol,神东烟煤醛基活化能为55.97 kJ/mol,晋城无烟煤醛基活化能为54.31 kJ/mol,均低于同时期的醌基与酮基的活化能,此时煤氧进入快速反应阶段,CO生成量剧增,相比于另外两种基团,煤中醛基含量大幅度增加,为CO生成的主要前驱体。

因此,酮基、醌基与醛基3种基团均为生成CO的前驱物,但对于不同变质程度的煤种和不同温度的氧化环境,3种基团对CO生成量的影响程度不同。在煤低温初始阶段,煤氧化进程缓慢,对于变质程度较低的褐煤,酮类化合物为生成CO的主要前驱体,对于变质程度较高的无烟煤,醌类化合物为生成CO的主要前驱体。当氧化温度升高至80℃,煤氧化进程进入到加速氧化阶段,酮类化合物、醌类与醛类化合物共同作为煤氧化生成CO的前驱体。当氧化温度继续上升,高于150℃,煤氧化快速反应,CO生成量也随之剧烈增加,此阶段醛类化合物为生成CO的前驱体,而与煤种无关。

4 结 论

(1)对于不同煤种,煤氧化生成CO的量总体变化趋势相似,但各个氧化阶段的3种CO前驱体醌基、酮基与醛基含量变化趋势却存在差异,表明不同氧化阶段的CO是由不同的前驱体生成。

(2)推导并计算出3种CO前驱体生成的表观活

化能,其值均小于CO释放活化能,表明CO前驱体生成反应速率大于CO前驱体分解反应速率,即如果CO前驱体生成CO,其煤体中CO前驱体含量应该呈增加趋势变化,原位红外氧化实验结果也证实了这种变化规律。

(3)在煤低温初始阶段,对于变质程度较低的褐煤,酮类化合物为生成CO的主要前驱体,对于变质程度较高的无烟煤,醌类化合物为生成CO的主要前驱体。当煤温升高至80℃,煤氧化进程进入到加速氧化阶段,酮类化合物、醌类与醛类化合物共同作为煤氧化生成CO的前驱体。当煤温高于150℃,醛类化合物为生成CO的前驱体,与煤种无关。

参考文献:

- [1] Jones R, Townend D. Mechanism of the oxidation of coal [J]. Nature, 1945, 155: 424-425.
- [2] 王德明. 矿井火灾学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2008.
Wang Deming. Mine fire [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2008.
- [3] Wang H H, Dlugogorski B Z, Kennedy E M. Coal oxidation at low temperatures: Oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29: 487-513.
- [4] Wang G H, Zhou A N. Time evolution of coal structure during low temperature air oxidation [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22: 517-521.
- [5] Baris K, Kizgut S, Didari V. Low-temperature oxidation of some Turkish coals [J]. Fuel, 2012, 93: 423-32.
- [6] Miura K, Mae K, Hasegawa I, et al. Estimation of hydrogen bond distributions formed between coal and polar solvents using in situ IR technique [J]. Energy Fuels, 2002, 16: 23-31.
- [7] 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, 39(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.
- [8] 葛岭梅, 李建伟. 神府煤低温氧化过程中官能团结构演变 [J]. 西安科技学院学报. 2003, 23(2): 187-190.

- Ge Lingmei, Li Jianwei. Evolution of functional groups in low-temperature oxidized Shenfu coal [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2003, 23(2):187-190.
- [9] Azik M, Yurum Y, Gaines A. Air oxidation of Turkish Beypazari lignite. I. Changes of structural characteristics in oxidation reactions at 150 °C [J]. Energy Fuels, 1993, 7:367-372.
- [10] Yürüm, Y, Altuntaş, N. Air oxidation of Beypazari lignite at 50 °C, 100 °C and 150 °C [J]. Fuel, 1998, 77(15):1809-1814.
- [11] 王涌宇, 张玉龙, 王俊峰, 等. 限定封闭环境煤粒径对煤氧化反应速度的影响[J]. 煤矿安全, 2014, 45(5):27-30.
Wang Yongyu, Zhang Yulong, Wang Junfeng, et al. The influence of coal particle size on coal oxidation rate in closed space[J]. Safety in Coal Mines, 2014, 45(5):27-30.
- [12] Kidena K, Murakami M, Murata S, et al. Low-temperature oxidation of coal-suggestion of evaluation method of active methylene sites [J]. Energy Fuels, 2003, 17:1043-1047.
- [13] Yurum Y, Altutas N. Air oxidation of Beypazari lignite at 50 °C, 100 °C and 150 °C [J]. Fuel, 1998, 77:1809-1814.
- [14] 严荣林, 钱国胤. 煤的分子结构与煤氧化自燃的气体产物[J]. 煤炭学报, 1995, 20(1):58-64.
Yan Ronglin, Qian Guoyin. The molecular structure of coal and gas product of coal spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society, 1995, 20(1):58-64.
- [15] Wang Junfeng, Wu Yue, Zhang Yulong, et al. Kinetic study of the changes in element occurrence during low-temperature oxidation of coal [J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(4):1249-1252.
- [16] 高思源, 李增华, 杨永良. 煤低温氧化活化能与温度关系实验 [J]. 煤矿安全, 2011, 42(7):23-27.
Gao Siyuan, Li Zenghua, Yang Yongliang. Test of the relationship between activation energy of low-temperature oxidation of coal and temperature [J]. Safety in Coal Mines, 2011, 42(7):23-27.
- [17] 刘 剑, 王继仁, 孙宝铮. 煤的活化能理论研究 [J]. 煤炭学报, 1999, 24(3):316-320.
Liu Jian, Wang Jiren, Sun Baozheng. A study on the theory of activation energy of coal [J]. Journal of China Coal Society, 1999, 24(3):316-320.