

文章编号: 0253-9993(2012)01-0122-05

煤低温氧化过程中自由基浓度与气体产物之间的关系

戴广龙^{1,2}

(1. 安徽理工大学 能源与安全学院, 安徽 淮南 232001; 2. 安徽理工大学 煤矿安全高效开采省部共建教育部重点实验室, 安徽 淮南 232001)

摘 要: 利用煤低温氧化装置和顺磁共振实验, 研究了褐煤、气煤、气肥煤和无烟煤在不同氧化温度下气体及自由基的变化规律, 宏观和微观相结合来揭示煤自热低温氧化规律。研究结果表明: 煤低温氧化过程中, 煤被氧化分子侧链断裂, 产生气体与自由基, 生成的 CO、C₂H₄ 标志性气体生成量随温度增加而增加, 相应地自由基浓度也随氧化温度的增加而增加。煤被氧化生成 CO、C₂H₄ 标志气体量与自由基浓度呈阶段性规律: 低温氧化蓄热阶段, CO 气体生成量小或未出现 CO 气体, 此时自由基浓度变化小; 从开始出现 CO 至出现 C₂H₄ 气体的氧化自热阶段, CO 生成量随氧化温度缓慢增加, 而自由基浓度也逐步增加; 从出现 C₂H₄ 至出现 H₂ 气体的深度氧化阶段, CO 和 C₂H₄ 生成量随氧化温度增加而快速增加, 自由基浓度随氧化温度增加而增幅变小。

关键词: 煤; 低温氧化; 自由基; 标志气体; 顺磁共振

中图分类号: TD752.2

文献标志码: A

Relation between free radicals concentration and gas products in process of coal low temperature oxidation

DAI Guang-long^{1,2}

(1. School of Energy and Safety, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Key Laboratory on Safe and Effective Mining of Education Co-sponsored by Anhui Province, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Using low temperature oxidation equipment of the coal and electron paramagnetic resonance (EPR), researched the variation of gas products and radical concentration of lignite, gas coal, gas-fat coal and anthracite at different low temperature oxidation temperature and opened out the laws of low-temperature oxidation of coal self-heating in such a way of the combination of macro and micro. The results show that the oxidized molecular side of the coal is broken that come into being CO gas, C₂H₄ gas and free radicals, and CO and C₂H₄ sign gas and free radicals concentration is being to increase with the increasing of the temperature; coal being oxidized to product the amount of CO gas and C₂H₄ gas and the concentration of free radicals that have a periodic law: the regenerative stage of low-temperature oxidation, CO gas is a small amount or does not appear, and free radical concentration has a small change; the stage of the thermal oxidation is to appear from the CO gas to C₂H₄ gas, CO formation with the oxidation temperature increases slowly, the concentration of free radicals increases gradually; the stage of the depth of oxidation is to appear C₂H₄ gas to H₂ gas, the formation of CO and C₂H₄ have a rapid increase with the increase of oxidation temperature, free radical concentration increasing with the increase of oxidation temperature becomes smaller.

Key words: coal; low temperature oxidation; free radical; sign gas; paramagnetic resonance

煤低温氧化过程就是空气氧分子与煤表面的活性基团发生物理吸附和化学吸附, 在分子间力作用

收稿日期: 2011-02-28 责任编辑: 毕永华

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50974003)

作者简介: 戴广龙(1962—), 男, 安徽霍丘人, 教授。Tel: 0554-6668760 E-mail: gldai@aust.edu.cn

下,氧分子中的一个键削弱甚至断开,形成 —O—O— 与甲基、次甲基等反应,又形成烃类自由基,而烃类自由基再与氧分子反应,生成过氧化物自由基,煤中富氢部分与过氧化物自由基反应,生成氢化过氧化物,后者遇热又可分解成两个自由基,如此连续反应,自由基不断产生与结合,反应不断进行下去直至煤炭自燃。由此可见,煤的低温氧化过程就是自由基产生过程,严荣林等^[1]研究了煤的分子结构与煤氧化自燃的气体产物;而李增华^[2-3]、Cmy Jaroslav 等^[4]通过煤的电子自旋共振(ESR)波谱分析可得到煤氧化过程中自由基浓度的变化信息;位爱竹等^[5]研究了贫瘦煤在紫外光照射下自由基浓度和氧化产物 CO 和 CO_2 的变化规律;赵继尧等^[6]用顺磁共振研究了氧化煤自由基浓度的变化,随着氧化程度增加,吸收峰宽变窄,自由基浓度先增加后减少;张玉贵^[7]研究了平庄镜煤和丝炭在低温氧化过程中自由基浓度的变化,随着氧化温度的提高,两种煤岩组分自由基浓度逐渐增大,到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时达最大值,然后又下降;罗道成等^[8]研究了煤在破碎、低温氧化和紫外光照射过程中自由基浓度的变化。其他学者也在煤自燃研究方向做了大量工作^[9-16]。本文主要研究煤低温氧化过程中自由基的产生、电子自旋共振(ESR)参数的变化以及煤氧化过程中自由基浓度与气体产物之间的关系,从宏观和微观相结合的角度来揭示煤低温氧化规律。

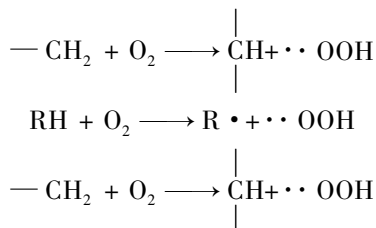
1 煤的低温氧化自由基与气体的产生

煤的低温氧化,随着氧化时间延长,其表面的活性部位与氧分子间的作用力加强,产生类似化合物中原子间的作用力,其实质同是煤表面上的活性基团,即自由基与吸附的氧分子发生化学反应,并伴有热量放出。

基团中自由基是在煤氧化过程中挥发物质脱离碳时形成的。高分子固体物质被破坏时,发生分子断裂,也可产生自由基。如开采过程中的机械力或地质构造过程中的应力作用均可产生自由基。

因此,煤的低温氧化主要是自由基与空气中的氧发生反应。自由基产生的途径主要有4个:

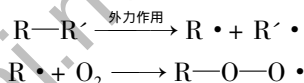
- (1) 成煤过程中形成;
- (2) 在氧化过程中伴随着分解和合成,会产生一些挥发性物质,挥发性物质脱离时会形成自由基;
- (3) 煤是大分子物质,当其受到外力作用碎裂时会发生分子键断裂,形成自由基;
- (4) 煤在氧化和热解过程中,结构单元之间的桥键断裂生成自由基,其主要有: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 等。反应式为



式中, R 为烃基, 即烃失去一个或几个氢原子后剩余的部分; $\cdot$ 为未成对的电子。

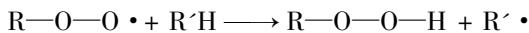
李增华^[3] 研究认为煤在外力(如地应力、采煤机的剪切)作用下煤体破碎,产生大量裂隙,必然造成煤分子的断裂,分子链断裂的本质是链中共价键的断裂,从而生成大量自由基。自由基可存在于煤颗粒表面,也可存在于煤内部新生裂纹表面,为煤自氧化创造了条件,引发煤的自燃。

煤自由基氧化反应历程是煤体遭破坏后产生大量自由基,当有氧气存在时,则会发生氧化反应,反应历程为

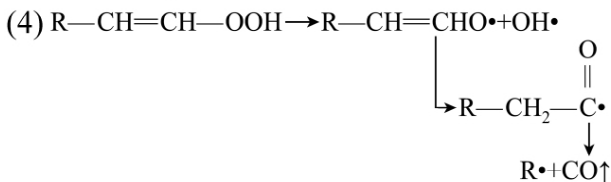
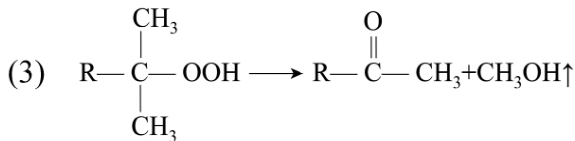
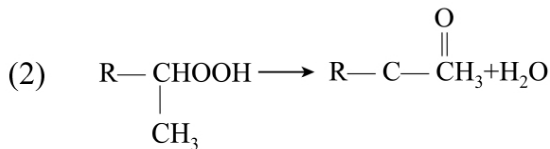
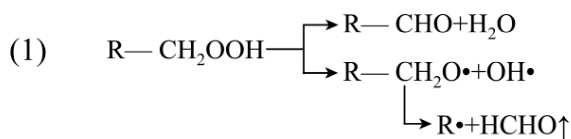


式中 R' 为带电子的基团。

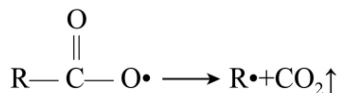
煤中自由基与氧反应,生成过氧化物自由基,此反应为放热反应,产生的热量导致煤温缓慢上升,使过氧化物自由基进一步反应:



过氧化物($R-O-O-H$) 根据其结构不同进一步分
解:



同时存在下列反应:



通过以上反应,生成了 CO 、 CO_2 、甲醇、甲醛等气体,同时生成了新的自由基,新的自由基再与氧气反应,产生更多的热量,使温度进一步升高,如此反复,在合适的蓄热条件下,使煤温大幅度升高,直至燃烧。同时,当温度升高到一定程度,煤发生裂解反应,生成烷烃和烯气体。

2 煤低温氧化实验

选择从不同矿区掘进工作面采集变质程度不同的新鲜煤样,它们分别取自龙口矿业集团北皂矿褐煤、山东枣庄矿业集团柴里煤矿气煤、淮南矿业(集团)公司潘一矿 C_{13} 煤层气肥煤和皖北煤电公司百善煤矿无烟煤 4 个煤样作为研究对象。

利用自制的低温氧化装置^[9],在研究煤低温氧化过程中自由基浓度变化的同时还进行了气体分析,研究了煤氧化过程自由基浓度变化与气体产物之间的关系。煤在氧化过程中每隔 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 取一次气样进行色谱分析,实验得到褐煤、气煤、气肥煤和无烟煤不同温度下浓度分别如图 1 所示。

同时,每隔 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 从氧化装置中取出检测样品,再装入已处理干净的玻璃瓶并用蜡密封玻璃瓶盖,以备顺磁共振分析。顺磁共振分析是在中国科技大学理化实验中心完成的,采用日本电子公司生产的 JES-FA200 型顺磁共振分析仪分析。实验得到褐煤、气煤、气肥煤和无烟煤自由基浓度随氧化温度变化规律,如图 2 所示。

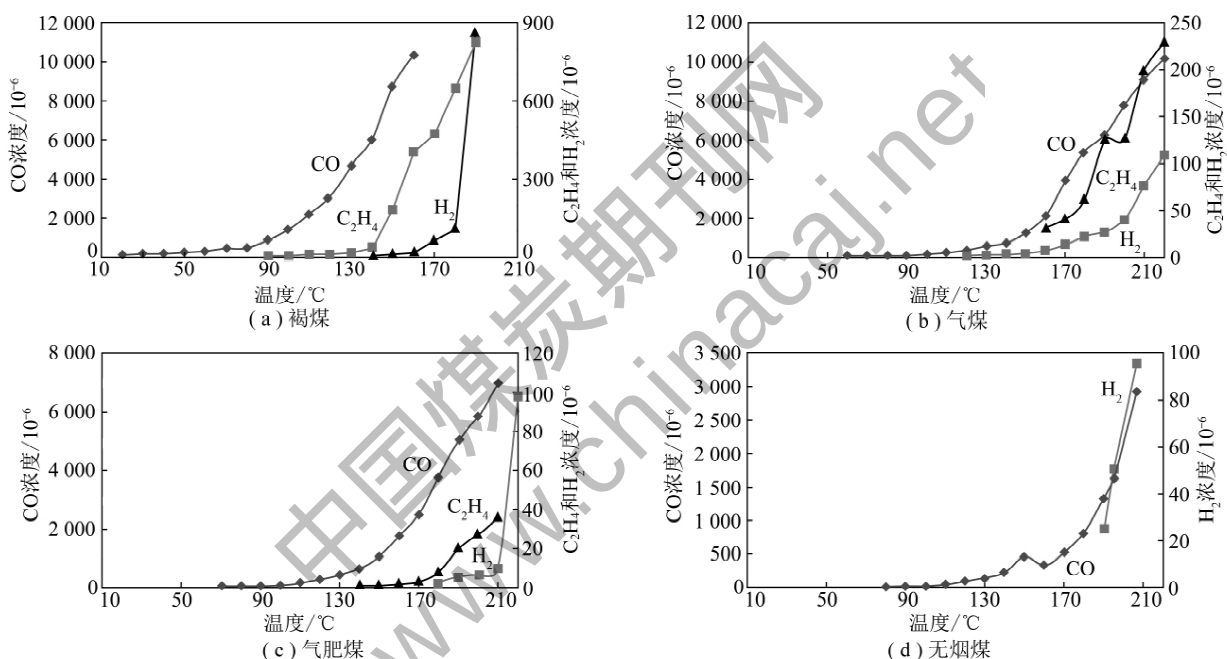


图 1 4 种煤样氧化气体产物随温度的变化特征

Fig. 1 Variation of four kinds of coal samples oxidation gas product with temperature

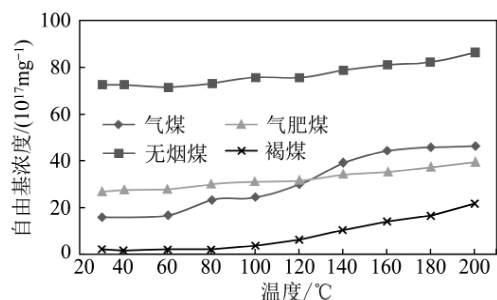


图 2 煤的自由基浓度与氧化温度的关系

Fig. 2 Relationship between concentration of free radicals and oxidation temperature of coal

3 煤氧化过程中自由基浓度与气体产物之间的关系

根据实验结果,得到褐煤、气煤、气肥煤和无烟煤

的自由基浓度与煤氧化过程中 CO 、 C_2H_4 生成量随氧化温度之间的关系曲线,分别如图 3 所示。

由图 3(a) 可以看出,易氧化褐煤的低温氧化过程中, CO 和 C_2H_4 生成量与自由基浓度都具有一定规律性。在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前,煤氧化开始就出现 CO 气体,并且 CO 生成量变化不大,而自由基浓度随氧化温度的增加也变化不大。当煤的氧化温度达到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后,自由基浓度随温度增加而呈指数规律增加,而 CO 生成量随温度增加也呈指数规律增加,只是两者增加的快慢不一样, CO 生成量增加快,自由基浓度增加慢。当煤的氧化温度达到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,氧化生成 C_2H_4 气体后,自由基浓度增加较快。当氧化温度达 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现 H_2 以后, CO 、 C_2H_4 生成量随氧化温度增加曲线变陡,而自由基浓度随氧化温度增加而变缓。由于褐煤极

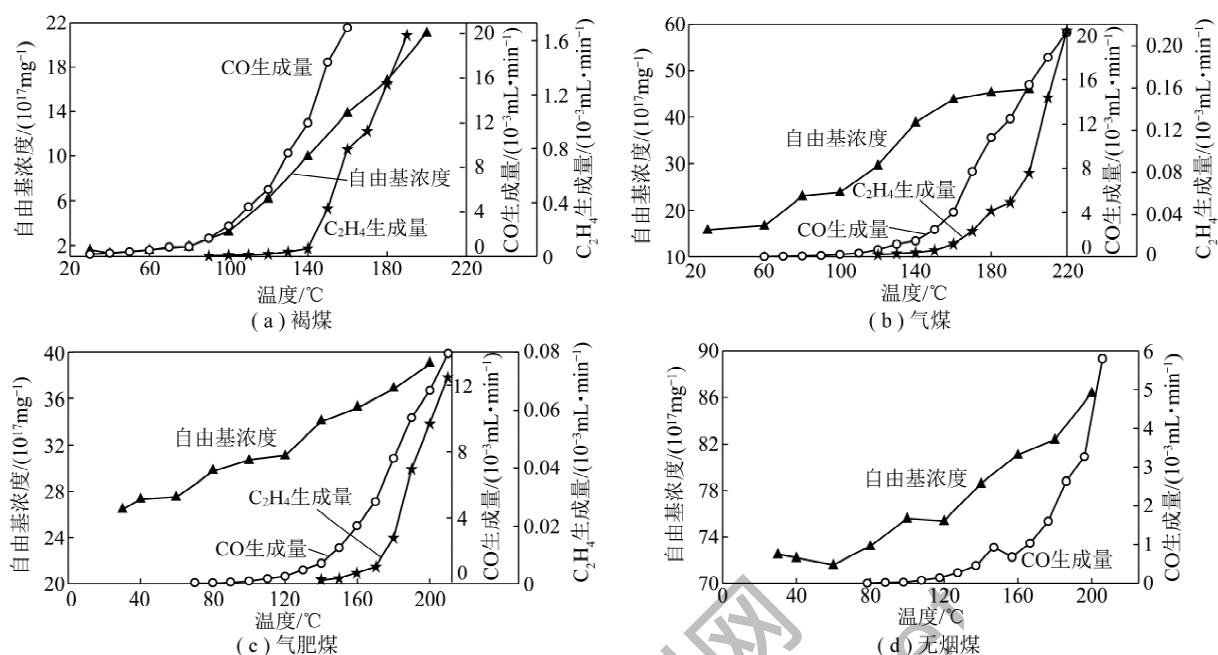


图3 3种煤样自由基浓度与氧化过程中CO、C₂H₄生成量随氧化温度的变化

Fig. 3 Concentration of free radicals and CO, C₂H₄ formation in the course of the oxidation of three coal samples with the oxidation temperature

易氧化,一方面氧原子易与未成对电子结合形成碳氧键或氢氧键,使自由电子减少;另一方面,随氧化温度的升高,侧链断裂,又产生未成对电子,使自由电子数增加。这说明煤的氧化温度高,煤与氧结合产生的未成对电子少,生成更多CO、C₂H₄、H₂气体。

气煤在低温氧化过程中,在60℃之前,未出现CO气体,煤进行物理吸附和化学吸附以及局部化学反应的蓄热阶段,而自由基浓度在60℃之前变化不大;当煤氧化温度达60℃时,开始出现CO气体,煤氧化温度在60~120℃,CO生成量变化缓慢,自由基浓度逐渐增加,说明煤进入缓慢氧化阶段,由于煤分子的侧链断裂,产生未成对电子,造成自由基浓度增加。当煤氧化温度达120℃时,出现C₂H₄气体,煤氧化温度在120~160℃,CO和C₂H₄生成量随氧化煤温增加而逐渐增加,但是增加的幅度小,而自由基浓度却增加的幅度大。当煤氧化温度达160℃出现H₂以后,CO和C₂H₄生成量随氧化温度增加而增加,并且增加幅度大,自由基浓度增加幅度却变小。这是由于侧链断裂生成自由基立即与氧作用,生成羰基等碳氧双键,使自由基浓度减少,产生大量CO和C₂H₄气体,甚至生成H₂。

气肥煤在低温氧化过程中,煤氧化温度在70℃之前,未出现CO气体,煤进行物理吸附和化学吸附以及局部化学反应的蓄热阶段,自由基浓度在70℃之前变化不大,基本上同气煤一样;当煤氧化温度达

70℃时,开始出现CO气体,煤氧化温度在70~140℃,CO生成量变化缓慢,自由基浓度逐渐增加,这时说明煤进入缓慢氧化阶段,由于煤分子的侧链断裂,产生未成对电子,造成自由基浓度增加。当煤氧化温度达140℃时,出现C₂H₄气体,煤氧化温度在140~180℃,CO和C₂H₄生成量随氧化温度增加而逐渐增加,但是增加的幅度小,自由基浓度仍在逐渐增加。当煤氧化温度达180℃出现H₂以后,CO和C₂H₄生成量随氧化煤温增加而增加的幅度变大,自由基浓度却增加幅度变小。此规律基本上同气煤。

无烟煤在低温氧化过程中,自由基浓度、CO生成量随氧化温度变化规律,在CO生成之前,自由基浓度随温度增加而变化不大;煤氧化温度在80~150℃,自由基浓度随氧化温度增加而增加,CO生成量随氧化温度增加而逐渐增加;煤氧化温度在150℃之后,CO生成量随氧化温度增加而显著增加,自由基浓度随氧化温度增加而增幅不大;在200℃以内,没有生成C₂H₄气体。

4 结 论

(1) 煤低温氧化过程中,煤氧化和分子侧链断裂,产生气体,气体的生成量与自由基浓度呈规律性变化,CO、C₂H₄气体生成量随温度增加而增加,相应地自由基浓度也随氧化温度的增加而增加。

(2) 煤的氧化CO、C₂H₄气体生成量与自由基浓

度呈阶段性: 蓄热阶段, CO 气体生成量小或未出现 CO 气体, 此时自由基浓度变化小; 从氧化开始出现 CO 至出现 C_2H_4 气体的氧化自热阶段, CO 生成量随氧化温度缓慢增加, 而自由基浓度也逐步增加; 从出现 C_2H_4 至出现 H_2 气体的深度氧化阶段, CO 和 C_2H_4 生成量随氧化温度增加而快速增加, 自由基浓度随氧化温度增加而增幅变小。

(3) 通过煤氧化过程上自由基浓度与气体产物之间的关系研究, 从宏观和微观相结合来揭示煤低温氧化规律。

参考文献:

- [1] 严荣林, 钱国胤. 煤的分子结构与煤氧化自然的气体产物[J]. 煤炭学报, 1995, 20(S1): 58-64.
Yan Ronglin, Qian Guoyin. Molecular structure of coal and gas produced by coal oxidation[J]. Journal of China Coal Society, 1995, 20(S1): 58-64.
- [2] 李增华, 位爱竹, 杨永良. 煤炭自燃自由基反应的电子自旋共振实验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(5): 576-580.
Li Zenghua, Wei Aizhu, Yang Yongliang. Research on free radical reactions in spontaneous combustion of coal using an electron spin resonance[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 35(5): 576-580.
- [3] 李增华. 煤炭自燃的自由基反应机理[J]. 中国矿业大学学报, 1996, 25(3): 111-114.
Li Zenghua. Mechanism of free radical reactions in spontaneous combustion of coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 1996, 25(3): 111-114.
- [4] Crny Jaroslav, Pavlikova Helena. Structural analysis of low rank coal extracts and their relation to parent coal[J]. Energy & Fuels, 1994, 8(2): 375-379.
- [5] 位爱竹, 李增华, 潘尚昆, 等. 紫外线引发煤自由基反应的实验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(5): 582-585.
Wei Aizhu, Li Zenghua, Pan Shangkun, et al. The experiment research on UV-induced free radical response in coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(5): 582-585.
- [6] 赵继尧. 顺磁共振谱对氧化煤的初步研究[J]. 煤炭科技资料, 1991(3): 70-72.
Zhao Jiyao. The preliminary study of coal oxidation using EPR spectra[J]. Coal Technology Information, 1991(3): 70-72.
- [7] 张玉贵. 镜煤和丝炭自燃倾向性研究[J]. 煤矿安全, 1991, 22(12): 20-22.
Zhang Yugui. The study of spontaneous combustion tendency of vitrinite and fusain[J]. Coal Safety, 1991, 22(12): 20-22.
- [8] 罗道成, 刘俊峰. 不同反应条件对煤中自由基的影响[J]. 煤炭学报, 2008, 33(7): 807-811.
Luo Daocheng, Liu Junfeng. The impact of free radicals on different reaction conditions in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(7): 807-811.
- [9] 戴广龙. 煤低温氧化过程气体产物变化规律研究[J]. 煤矿安全, 2007, 38(1): 1-4.
Dai Guanglong. The study on the variation of gas products of coal low temperature oxidation[J]. Safety in Coal Mines, 2007, 38(1): 1-4.
- [10] 李贤庆, 赵师庆, 王飞宇, 等. 两种镜质体结构分析[J]. 煤炭学报, 1996, 21(4): 353-357.
Li Xianqing, Zhao Shiqing, Wang Feiyu, et al. The structure analysis of two types of vitrinites[J]. Journal of China Coal Society, 1996, 21(4): 353-357.
- [11] 戴广龙. 煤低温氧化过程中微晶结构规律研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36(2): 322-357.
Dai Guanglong. Research on microcrystalline structure change regularity in the coal low temperature oxidation process[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(2): 322-357.
- [12] 张国枢, 谢应明, 顾建明, 等. 煤炭自燃微观结构变化的红外光谱分析[J]. 煤炭学报, 2003, 28(5): 473-476.
Zhang Guoshu, Xie Yingming, Gu Jianming, et al. Infrared spectral analysis of microstructure change during the coal spontaneous oxidation[J]. Journal of China Coal Society, 2003, 28(5): 473-476.
- [13] 徐精彩, 文虎, 葛岭梅, 等. 松散煤体低温氧化放热强度的测定和计算[J]. 煤炭学报, 2000, 25(4): 387-390.
Xu Jingcai, Wen Hu, Ge Lingmei, et al. Determination and calculation of oxidation heat liberation intensity of loose coal at low temperature stage[J]. Journal of China Coal Society, 2000, 25(4): 387-390.
- [14] 王继仁, 邓存宝. 煤微观结构与组分量质差异自燃理论[J]. 煤炭学报, 2007, 32(12): 1291-1296.
Wang Jiren, Deng Cunbao. The spontaneous combustion theory of coal microcosmic structure and component differences in quantity and quality[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(12): 1291-1296.
- [15] 邓存宝, 王继仁, 张俭, 等. 煤自燃生成乙烯反应机理[J]. 煤炭学报, 2008, 33(3): 299-303.
Deng Cunbao, Wang Jiren, Zhang Jian, et al. Reaction mechanism of ethylene production during spontaneous combustion of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(3): 299-303.
- [16] 陆伟, 胡千庭. 煤低温氧化结构变化规律与煤自燃过程之间的关系[J]. 煤炭学报, 2007, 32(9): 939-944.
Lu Wei, Hu Qianting. Relation between the change rules of coal structures when being oxidized and spontaneous combustion process of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(9): 939-944.