



卤盐载体无机盐阻化煤自燃的机理及性能

张妮 侯云超 刘博 邓军 刘春辉 杨晶晶 温心宇

Mechanism and performance of coal spontaneous combustion with a halide carrier inorganic salt inhibitor

ZHANG Yan-ni, HOU Yun-chao, LIU Bo, DENG Jun, LIU Chun-hui, YANG Jing-jing, WEN Xin-yu

引用本文:

张妮, 侯云超, 刘博, 邓军, 刘春辉, 杨晶晶, 温心宇. 卤盐载体无机盐阻化煤自燃的机理及性能[J]. 工程科学学报, 2021, 43(10): 1295–1303. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.12.25.001

ZHANG Yan-ni, HOU Yun-chao, LIU Bo, DENG Jun, LIU Chun-hui, YANG Jing-jing, WEN Xin-yu. Mechanism and performance of coal spontaneous combustion with a halide carrier inorganic salt inhibitor[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(10): 1295–1303. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.12.25.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.12.25.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微波加热与常规加热硅锰粉固相脱硅动力学比较

Comparison on the solid–state desilication kinetics of silicon manganese powder by microwave heating and conventional heating
工程科学学报. 2017, 39(2): 208 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.02.007>

影响煤自燃气体产物释放的主要活性官能团

Key functional groups affecting the release of gaseous products during spontaneous combustion of coal
工程科学学报. 2020, 42(9): 1139 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.02.17.001>

锌合金压铸用二元复合水溶性盐芯的制备与性能

Preparation and properties of a binary composite water–soluble salt core for zinc alloy by die casting
工程科学学报. 2017, 39(11): 1692 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.11.012>

低温取向硅钢常化工艺和渗氮工艺对组织、织构和磁性能的影响

Effects of normalizing process and nitriding process on the microstructure, texture, and magnetic properties in low–temperature grain–oriented silicon steel
工程科学学报. 2019, 41(5): 610 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.05.007>

碳酸钠对白钨矿自载体浮选的影响及机理

Effect and mechanisms of sodium carbonate on the auto–carrier flotation of scheelite
工程科学学报. 2019, 41(2): 174 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.02.003>

盐岩巴西劈裂损伤愈合特性实验研究

Experimental study of the self–healing property of damaged salt rock by Brazilian splitting
工程科学学报. 2020, 42(5): 570 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.06.04.001>

卤盐载体无机盐阻化煤自燃的机理及性能

张婉妮^{1,2,3)}✉, 侯云超^{1,3)}, 刘 博^{1,3)}, 邓 军^{1,3)}, 刘春辉^{1,3)}, 杨晶晶^{1,3)}, 温心宇^{1,3)}

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

✉通信作者, E-mail: zyn2099@xust.edu.cn

摘 要 为了研究卤盐载体无机盐阻化剂对煤自燃的阻化机理及性能, 采用差示扫描量热仪(DSC)测试了在稀土水滑石、 MgCl_2 和卤盐载体无机盐三种不同阻化剂作用下, 煤自燃过程中分阶段特征、特征温度、热效应和表观活化能等参数变化规律。测试结果表明, 稀土水滑石层板的—OH 能够与煤分子中的—COOH 等酸性官能团产生弱氢键, 造成—COOH 等酸性官能团的活性减弱; Mg^{2+} 与煤分子中的—COO—发生络合作用, 生成了—COOMg—, 造成—COO—内的 C=O 活性减弱是卤盐载体无机盐抑制煤自燃的主要机理。煤样中添加卤盐载体无机盐后 DSC 曲线吸热峰均出现双峰或多峰, 且较原煤的峰值温度后移了 50 ~ 60 °C、 T_1 温度后移了 90 ~ 100 °C、总放热量降低了 19 ~ 27 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 而且有效的提高了煤体各阶段的表观活化能。研究表明卤盐载体无机盐阻化剂可有效抑制煤自燃反应进程。

关键词 卤盐载体无机盐; 阻化剂; 煤自燃; DSC; 表观活化能

分类号 TD752.2

Mechanism and performance of coal spontaneous combustion with a halide carrier inorganic salt inhibitor

ZHANG Yan-ni^{1,2,3)}✉, HOU Yun-chao^{1,3)}, LIU Bo^{1,3)}, DENG Jun^{1,3)}, LIU Chun-hui^{1,3)}, YANG Jing-jing^{1,3)}, WEN Xin-yu^{1,3)}

1) College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

2) Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Land and Resources, Xi'an 710021, China

3) Shanxi Key Laboratory of Prevention and Control of Coal Fire, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

✉ Corresponding author, E-mail: zyn2099@xust.edu.cn

ABSTRACT Coal spontaneous combustion seriously restricts the safe production of coal mines, and adding an inhibitor is one of the effective methods to prevent coal spontaneous combustion. To improve the pertinence and high efficiency of the inhibitor, this paper considered the intrinsic properties and external conditions that affect the occurrence of coal spontaneous combustion, combined with the characteristics that the rare earth hydrotalcite can effectively improve the thermal stability, coupling, and flame retardancy of the coal and the halide inhibitor. The halide inhibitor can enhance the permeability, dispersion, and uniformity of the rare earth hydrotalcite as a carrier. The halide carrier inorganic salt inhibitor was prepared. To study the inhibition mechanism and performance of the halide carrier inorganic salt inhibitor on coal spontaneous combustion, differential scanning calorimetry (DSC) was used to test the variation law of parameters, such as stage characteristics, characteristic temperature, thermal effect, and apparent activation energy in the process of coal spontaneous combustion under the action of a rare earth hydrotalcite, MgCl_2 and a halide carrier inorganic salt inhibitor. Test results reveal that the OH of the rare earth hydrotalcite laminate can generate a weak hydrogen bond with acidic functional groups such as —COOH in coal molecules so that the activity of the acidic functional groups is weakened. Mg^{2+} complexes with —COO— in coal

收稿日期: 2020–12–25

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC0807900); 国家自然科学基金资助项目(51674191)

molecules to form $-\text{COOMg}-$, resulting in the weakening of the $\text{C}=\text{O}$ activity in $-\text{COO}-$, which is the main mechanism of the halide carrier inorganic salts inhibiting coal spontaneous combustion. The endothermic peak of the DSC curve appears as a double peak or multi-peak after the addition of halide carrier inorganic salts to the coal sample. Compared with the raw coal, the peak temperature is shifted back by $50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, the T_1 temperature is shifted back by $90-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the total heat release decreased by $19-27\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$. Furthermore, the apparent activation energy of each stage of the coal body is effectively improved. Results revealed that the halide carrier inorganic salt inhibitor could effectively inhibit the reaction process of coal spontaneous combustion.

KEY WORDS halide carrier inorganic salt; inhibitor; coal spontaneous combustion; differential scanning calorimetry; apparent activation energy

煤炭作为我国目前高能物质和重要的能源之一^[1-3], 产量和消耗量均位居世界前列, 然而, 在中国的开采煤层中约有 75% 存在自燃发火危险. 据统计, 中国大陆地区每年煤燃烧面积约 $2.9984\times 10^7\text{ m}^2$, 烧失资源量约 $4146.94\times 10^4\text{ t}$, CO_2 排放量约 $8728.28\times 10^4\text{ t}$ ^[4], 而中国北方是大陆地区煤火发生最严重的区域. 因此, 研究有效的阻化剂对于煤矿热动力灾害的防治和煤矿安全生产的保障尤为重要.

目前, 主要以卤盐类阻化剂、惰性气体、高聚物乳液等阻化剂来防止煤炭自燃^[5-7]. 依据其阻化机理可分为化学阻化和物理阻化^[8-10]. 物理阻化以煤氧复合学说为基础, 通过对助燃物和点火源进行控制以达到阻化的效果. 化学阻化从微观角度出发通过破坏或捕捉煤分子中活跃的官能团, 进而从根本上延缓煤氧复合进程^[11-14]. 张玉涛等^[15]利用热重/差热扫描-傅里叶红外光谱(TG/DSC-FTIR)联用技术, 对 Zn-Mg-Al-LDHs 粉状复合阻化剂进行了实验探究, 发现对于神府煤而言, 镁铝水滑石粉状复合阻化剂具有明显的阻化效果. 李进海等^[16]对卤盐阻化剂阻化机理从物理和化学角度进行了研究, 发现添加 MgCl_2 阻化剂后郭屯煤煤自燃过程中的耗氧速率和 CO 气体产量降低. 董宪伟等^[17]利用 FTIR 对加入次磷酸铝和次磷酸钠阻化剂进行了分析, 发现阻化剂主要对含氧官能团、芳香烃和脂肪 3 类官能团起阻化作用. Zhou 等^[18]将 MoS_2 纳米片和 NiFe-LDHs 作为复合材料, 添加到环氧树脂中, 结果表现出良好的阻燃与抑烟效果. 吴兵等^[19]以吸水盐类阻化剂为研究对象, 发现吸水盐类阻化剂通过与煤分子发生取代作用、络合作用, 从而导致煤分子氧化反应进程被抑制. 郑兰芳^[20]以东山煤样和芙蓉煤样为研究对象, 发现氯化镁在质量分数为 20% 时, 阻化效果最佳.

煤自燃的发生主要由内在属性和外在条件决定, 物理阻化主要通过改变外在条件达到阻化效果, 化学阻化则主要通过改变内在属性达到阻化目的. 卤盐阻化剂由于其具有很好的包裹性、吸

水性等特点, 被广泛应用于煤自燃阻化领域^[21-22], 然而卤盐阻化剂存在使用量大、对机械设备存在腐蚀作用、抑制时间短等缺点. 作为一种具有特殊性能的功能材料, 稀土水滑石因其层间阴离子热稳定性、可交换性以及层板组成元素的可调控性, 被广泛应用于材料、化工等领域^[23-25]. 在卤盐阻化剂中添加稀土水滑石可有效提高煤与卤盐阻化剂的热稳定性、耦合性和阻燃性, 同时卤盐阻化剂作为载体可弥补稀土水滑石渗透性、分散性和均匀性差的缺点. 因此本文采用化学复合共沉淀法和机械共混法制备了稀土水滑石、 MgCl_2 和卤盐载体无机盐阻化剂, 利用理论分析和实验测试相结合的方法, 探究其阻化特性和机理, 以期开发新型高效的煤自燃阻化剂提供基础数据及理论支持.

1 试验

1.1 试验样品

(1) 稀土水滑石的制备.

本文在共沉淀法基础上, 采用滴定混合、水浴晶华、离心洗涤和干燥研磨等工序合成所需稀土水滑石粉末.

(2) 试验样品制备.

实验选取中国陕西省彬长不粘煤作为研究对象, 在采煤工作面进行煤样的采集, 并对其密封保存以确保其不被空气氧化. 在去表面煤之后, 将煤样置于惰性气氛条件下并在球箱中进行研磨, 筛分出 $0.105\sim 0.15\text{ mm}$ 的煤样, 煤的工业分析与元素分析见表 1, 其中 M_{ad} 为空气干燥基水分; A_{ad} 为空气干燥基灰分; V_{ad} 为空气干燥基挥发分; C_{daf} , H_{daf} , N_{daf} , O_{daf} , S_{daf} 为干燥无灰基碳, 氢, 氮, 氧和硫. 称取 10 g 煤样品与 6 mL 阻化剂混合, 搅拌均匀, 干燥, 干燥温度为 $45\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. 共获得: 两种混合 6 种样品, 三种混合 6 种样品, 共计 12 个样品并按照 1~12 进行编号, 配制成分见表 2.

1.2 试验条件

采用德国耐驰公司生产的差示扫描量热仪

表1 煤的工业分析与元素分析(质量分数)

Table 1 Industrial analysis and element analysis of coal					%				
Proximate analysis				Ultimate analysis					
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	F _{Cad}	C _{daf}	H _{daf}	N _{da}	O _{da}	S _{daf}	
4.66	15.84	32.88	46.62	76.04	3.95	0.68	19.25	0.08	

表2 阻化剂配制成分表(质量分数)

Table 2 Composition list of the inhibitor							%	
Sample	Rare earth hydrotalcite	H ₂ O	Sample	MgCl ₂	Rare earth hydrotalcite	H ₂ O		
1	0	100	7	20	0	80		
2	1	99	8	20	1	79		
3	3	97	9	20	3	77		
4	5	95	10	20	5	75		
5	7	93	11	20	7	73		
6	9	91	12	20	9	71		

DSC200F3. 取 10 mg 试验样品装于标准反应池内进行测试,实验参数设置: 空气流量为 25 mL·min⁻¹、升温速率 5 °C·min⁻¹, 升温区间为 30 °C ~ 450 °C.

采用荷兰 FEI 公司生产的 QUANTA FEG-450 型扫描电子显微镜和 MAX-50 能量色散 X 射线光谱学能谱分析仪 (EDS), 样品采用离子溅射技术进行喷金导电处理. 实验参数设置: 加速电压 20 kV, 工作距离 10.2 mm.

2 分析

2.1 卤盐载体无机盐微观形貌分析

图 1 为试验样品 1、2、7、8 的 SEM 照片(其余

试验样品相似),放大倍数为 6000 倍. 从图中可以看出,原煤样呈现出不均匀分布且孤立分散,孔隙分布离散,孔隙相互孤立分布而不相通,说明煤质结构较为紧密;观察到稀土水滑石呈现为层状晶体结构,所含 O 元素随着稀土水滑石含量的增加而增加,这是因为稀土水滑石中的氧元素主要以 CO₃²⁻和层板间结合水的形式存在;样品中添加 MgCl₂ 的后呈现团聚现象,孔隙缩小,表面出现结晶状物质且结晶度较高,同时 EDS 分析(图 2 所示)表明样品中含有镁元素和氯元素. 测试结果表明化学复合共沉淀法可以提高煤样与阻化材料的复合度,且 MgCl₂ 作为载体可增强稀土水滑石的渗透性、分散性和均匀性.

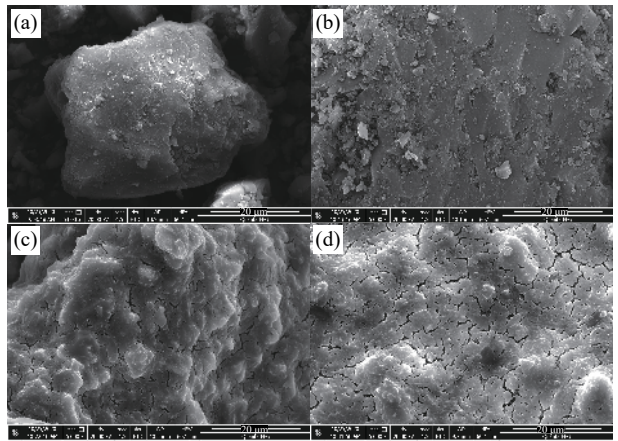


图 1 试验样品扫描电镜照片. (a)试验样品 1; (b)试验样品 2; (c)试验样品 7; (d)试验样品 8

Fig.1 Test sample SEM: (a) sample 1; (b) sample 2; (c) sample 7; (d) sample 8

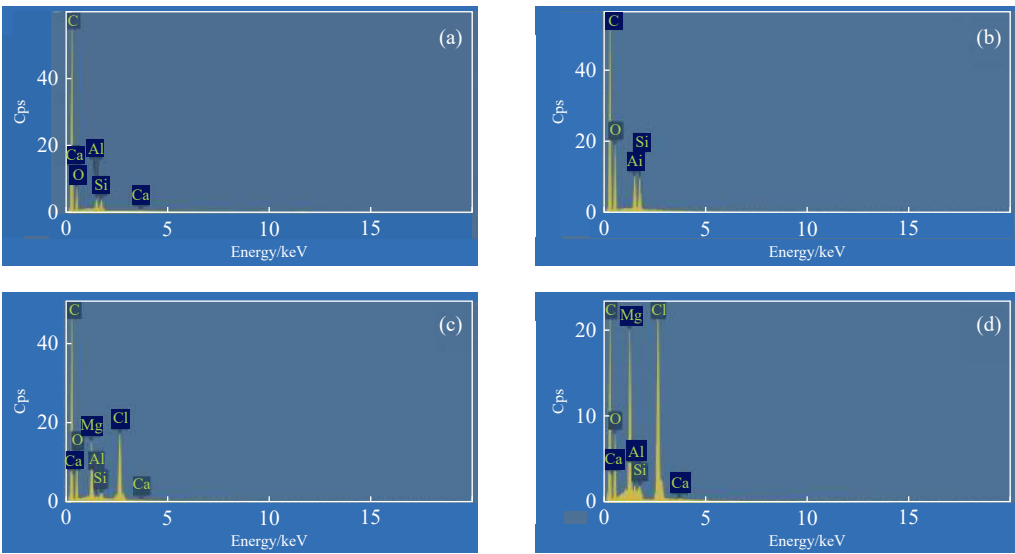


图 2 试验样品 EDS 图. (a)试验样品 1; (b)试验样品 2; (c)试验样品 7; (d)试验样品 8

Fig.2 Test sample EDS: (a) sample 1; (b) sample 2; (c) sample 7; (d) sample 8

2.2 卤盐载体无机盐热释放速率分析

通过对不同配比的试验样品进行 DSC 测试,

分别得到了各煤样在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热释放速率曲线(如图 3 所示).

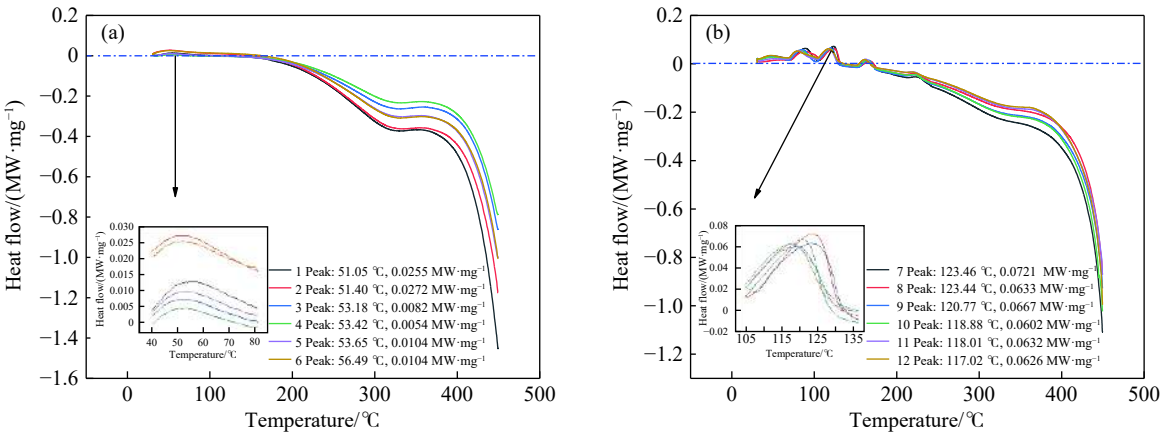


图 3 试验样品热释放速率曲线图. (a) 试验样品 1~6; (b) 试验样品 7~12

Fig.3 Curve of the heat release rate of the test sample: (a) sample 1-6; (b) sample 7-12

根据 DSC 曲线,发现煤样的热流曲线整体呈增长趋势,并存在明显的分阶段特征.实验初始阶段,热流值为正,这是因为水分蒸发和气体解析导致吸收大量热量,造成热释放速率曲线起峰.当热流值为 0 时,此时放热量等于吸热量,此后煤样整体呈放热阶段,此时大量官能团开始被活化,参与反应释放出大量热量导致热流曲线开始快速增长.

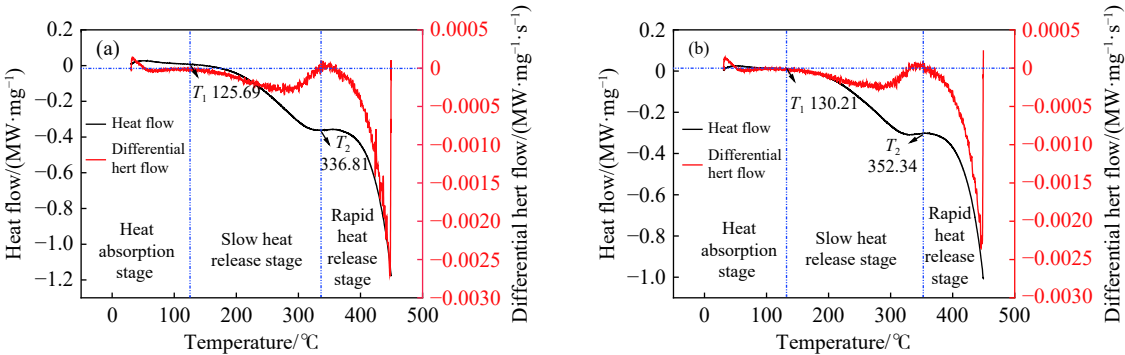
通过对比试验样品的 DSC 曲线,发现热流值为 0 前后出现明显的阶段差异性.只添加稀土水滑石样品的峰值温度点(峰值温度点表示吸热速率最大,此后吸热速率渐缓,放热速率开始增大)随着稀土水滑石含量的增加而升高,此现象可归因于稀土水滑石结晶水的蒸发、层间结合水的物理相变过程.只添加 MgCl_2 样品的热流曲线呈现多峰特征、峰值温度点滞后、曲线增长趋势渐缓等特点.这是因为 MgCl_2 具有很强的吸水性,吸收了煤周围的水分子,煤的孔、裂隙被水分子填堵,导致氧气无法进入煤体,且在煤表面形成一层水膜,延缓了煤体聚热进程.而当 MgCl_2 吸收的水分达到一定含量时,水分子会与煤中自由基、过氧化

物,以自由基-氧-水络合物的稳定态形式存在,进而延缓煤氧复合作用的发生进程. MgCl_2 中添加稀土水滑石后,发现峰值温度点前移.这是由于稀土水滑石与煤层表面接触,降低了煤分子接触氧分子的概率,使得煤体中被激活的活性基团减少,与 MgCl_2 两者共同作用,导致峰值温度点前移.

2.3 卤盐载体无机盐阻化机理分析

为了进一步研究试验样品热特性的变化,对热流曲线进行微分处理,根据热流变化速率快慢,将试验样品低温氧化过程划分为三段,分别为吸热阶段、缓慢放热阶段、快速放热阶段.

对比图 4 试验样品的热释放速率曲线发现,不同试验样品热释放速率随温度的变化规律基本一致.试验初始阶段,热流值为正,当温度达到 T_1 时,此时热流速率为 0,放热速率与吸热速率相同.这表明在 T_1 之前煤氧化处于吸热阶段.试验样品在 T_1 到 T_2 时,热释放速率是缓慢增加的,即缓慢放热阶段,此时煤氧化处于蓄热阶段.而随着温度的升高到达 T_2 点以后,热释放速率开始呈指数形式增加,这是由于煤体温度升高,煤中大量的



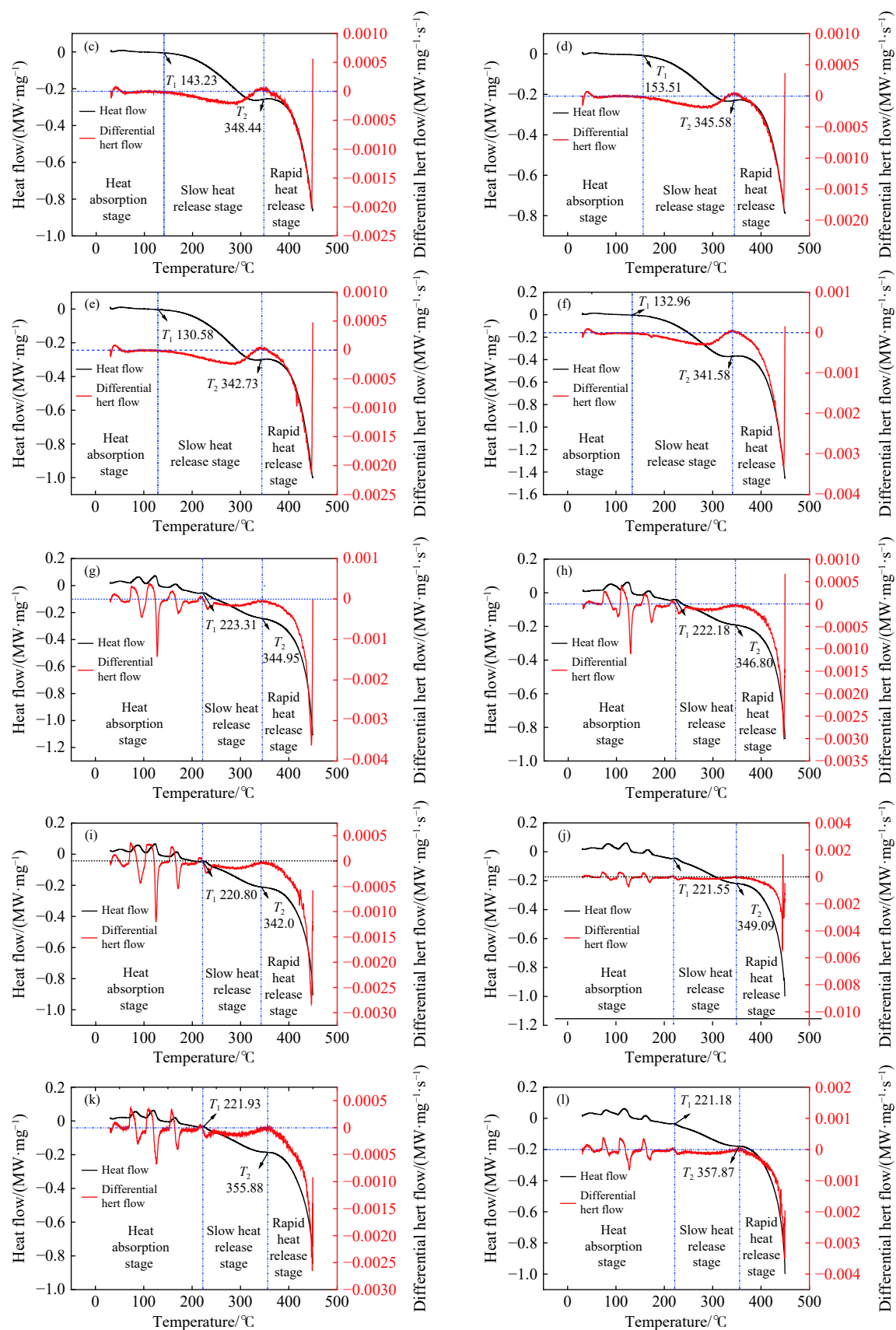


图4 各样品热释放速率曲线图。(a)试验样品1;(b)试验样品2;(c)试验样品3;(d)试验样品4;(e)试验样品5;(f)试验样品6;(g)试验样品7;(h)试验样品8;(i)试验样品9;(j)试验样品10;(k)试验样品11;(l)试验样品12

Fig.4 Heat release rate curve: (a) sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4; (e) sample 5; (f) sample 6; (g) sample 7; (h) sample 8; (i) sample 9; (j) sample 10; (k) sample 11; (l) sample 12

官能团被激活,进而促进了煤的氧化反应,导致热量急剧增大,使得热释放速率快速增加,此时煤氧化处于快速放热阶段.

在试验初始阶段,煤样既有吸热又有放热但是整体呈吸热状态.只添加稀土水滑石样品的 T_1 温度较原煤后移,且随着添加量的增加先增大后减小.只添加 MgCl_2 样品的 T_1 温度较原煤后移了 $97.62\text{ }^\circ\text{C}$.而 MgCl_2 中添加稀土水滑石的 T_1 温度较只添加 MgCl_2 样品的 T_1 温度基本未发生较大变化.

稀土水滑石在吸热阶段造成 T_1 发生后移,可归因于稀土水滑石层间结合水与结晶水发生了物理相变过程.只添加 MgCl_2 造成 T_1 温度发生后移,延缓吸热阶段的原因在于, MgCl_2 与煤分子发生反应生成了稳定链环,使得煤的稳定性提高,从而抑制了煤分子的氧化断裂,造成煤体升温减缓,

从时间上延迟了煤体自燃的发生. MgCl_2 中添加稀土水滑石的 T_1 温度未发生较大变化可归因于,此过程以 MgCl_2 发生化学阻化为主,稀土水滑石物理阻化为辅,由于 MgCl_2 的阻化导致 T_1 温度滞后至 $223.31\text{ }^\circ\text{C}$,此时稀土水滑石的物理阻化效果渐弱.

由表 3 可见,在快速放热阶段,只添加 MgCl_2 的试验样品放热量与原煤基本一致,这主要因为缓慢放热阶段 MgCl_2 中的 Mg^{2+} 与煤分子中的活性官能团发生络合反应,导致活性官能团的活性减弱,从而延缓了煤氧复合反应进程.但随着温度的升高, MgCl_2 对煤的阻化效果降低,煤氧复合反应逐渐占主导作用.表明 MgCl_2 在低温条件下能够延缓煤的聚热过程,适宜用于煤低温过程中的阻化,在高温阶段对煤氧复合作用过程没有明显的阻化效果.

表 3 试验样品在不同氧化阶段的放热量

Table 3 Heat release of test samples at different oxidation stages

Sample	Total heat released/ ($\text{J}\cdot\text{mg}^{-1}$)	Total heat absorbed (heat absorption stage)/ ($\text{J}\cdot\text{mg}^{-1}$)	Slow heat release stage		Rapid heat release stage	
			Heat released/ ($\text{J}\cdot\text{mg}^{-1}$)	Percentage of total heat released /%	Heat released/ ($\text{J}\cdot\text{mg}^{-1}$)	Percentage of total heat released /%
1	74.31	1.72	29.49	39.69	44.82	60.31
2	88.76	1.6	30.02	33.82	58.74	66.18
3	98.6	0.12	25.46	25.82	73.14	74.17
4	94.48	0.13	21.68	22.94	72.8	77.05
5	103.83	0.31	27.37	26.36	76.46	73.64
6	98.13	0.48	33.53	34.17	64.6	65.83
7	63.09	1.17	19.22	30.46	43.87	69.53
8	49.17	1.06	15.63	31.79	33.54	68.21
9	53.31	1.08	16.18	30.35	37.13	69.65
10	55.37	1.6	17.73	32.02	37.64	67.98
11	47.11	1.77	16.06	34.09	31.05	65.91
12	48.68	2.31	16.18	33.24	32.5	66.76

在快速放热阶段,只添加稀土水滑石的试验样品放热量高于原煤,这是由于稀土水滑石惰化了缓慢放热阶段的活性官能团,延缓了煤氧复合作用.但随着温度的升高,稀土水滑石的阻化性能开始减弱,原本惰化的活性官能团开始大量参与反应,导致放出大量热量.

MgCl_2 中添加稀土水滑石的试验样品在整个氧化阶段的放热量均减小,且 T_1 以前尽管经历较大范围的温升过程,但是在这一阶段内的宏观表现依旧为吸热,其中 12 号样品吸热量最大,且

每个阶段的放热量都低于其他样品,说明添加卤盐载体无机盐阻化剂可以很好的抑制煤体聚热,增大吸热阶段,延缓煤自燃发生时间.说明 MgCl_2 中添加稀土水滑石,两者可相互协同、相互促进,其阻燃效果优于单独的稀土水滑石阻化剂和单独的 MgCl_2 阻化剂.其主要原因在于稀土水滑石层板的 $-\text{OH}$ 能够与煤分子中的 $-\text{COOH}$ 等酸性官能团产生弱氢键,使得 $-\text{COOH}$ 等酸性官能团的活性被削弱,以此实现惰化作用; Cl^- 与甲基、亚甲基中的 H^+ 发生取代反应,使得煤表面的

活性基团的含量显著减少, Mg^{2+} 与煤分子中的 $-\text{COO}-$ 发生络合作用, 生成了 $-\text{COOMg}-$, 使得 $-\text{COO}-$ 内的 $\text{C}=\text{O}$ 活性减弱, 而 $-\text{COO}-$ 内的 $\text{C}=\text{O}$ 相互转化生成 CO_2 、 CO 是煤中产生大量热量的主要来源之一。

2.4 卤盐载体无机盐阻化分阶段活化能分析

为进一步分析卤盐载体无机盐阻化煤自燃变化特征, 根据宏观热效应所划分的三段, 吸热阶段、缓慢放热阶段和快速放热阶段。对试验样品表观活化能变化进行进一步分析, 从而确定各个阶段试验样品的表观活化能变化规律。

根据热分析动力学理论, 非等温反应条件下的动力方程(1)。

$$d\alpha/dT = (1/\beta)k(1-\alpha)^n \tag{1}$$

其中, α 是反应转化率, 可以描述为 $\alpha=(m_0-m)/m_0$, m_0 是煤样开始时的质量, m 是实验过程中任意时刻煤样质量。 β 是热速率, T 是煤样温度, n 是反应

基数, k 是速率常数-温度关系式。

根据阿仑尼乌斯公式, 速率常数-温度关系式为:

$$k = A \exp(-E/RT) \tag{2}$$

式中, A 是指前因子; E 是活化能; R 是摩尔气体常数。

将 α 和 k 代入(2)式可得方程(3):

$$-dm/(m_0dt) = A \exp(-E/RT)(m/m_0)^n \tag{3}$$

煤样的质量变化在低温氧化阶段非常小, 甚至可以忽略不计。故近似认为 m 与 m_0 相等, 然后等式两边同时除以 H (反应热)得方程:

$$(dH/dt)/\Delta Hm_0 = A \exp(-E/RT) \tag{4}$$

然后在等式两边同时取对数, 得方程:

$$\ln((dH/dt)/(\Delta Hm_0)) = (-E/RT) + \ln A \tag{5}$$

则 E 和 A 的值可被求出, 因为等式左边与右边线性相关, 斜率为 $-E/R$, 截距为 $\ln A$, 其中 t 为时间。

根据公式(5), 按照特征温度分阶段来计算出各点的数值, 经过拟合, 得到试验样品在氧化过程中两个阶段的拟合曲线(如图5和6所示)。

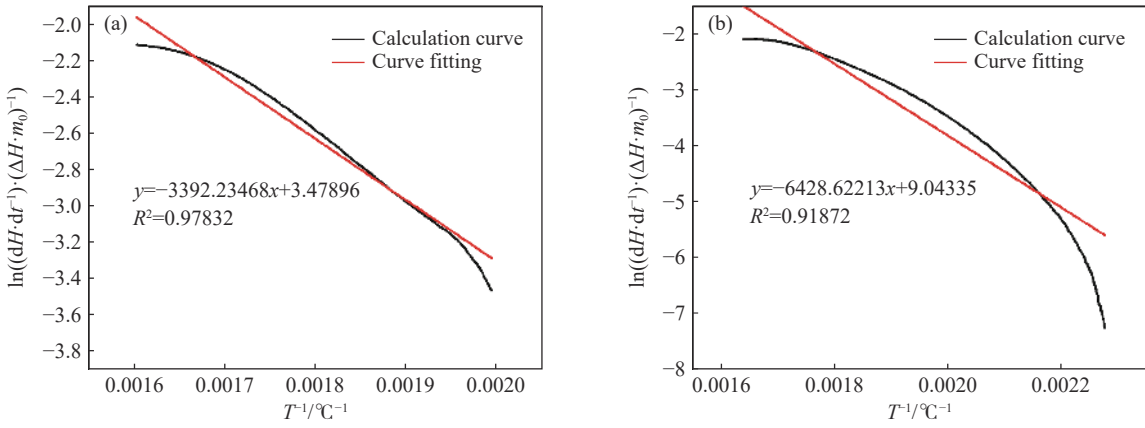


图5 试验样品缓慢放热阶段表观活化能曲线。(a)试验样品1;(b)试验样品7

Fig.5 Apparent activation energy curve of the test sample during the slow heat release stage: (a) sample 1; (b) sample 7

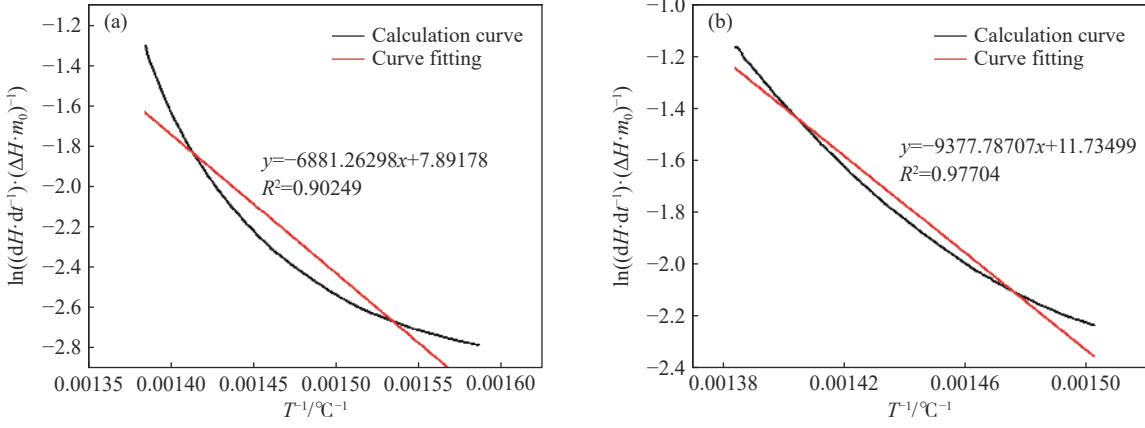


图6 试验样品快速放热阶段表观活化能曲线。(a)试验样品1;(b)试验样品7

Fig.6 Apparent activation energy curve of the test sample during the rapid heat release stage: (a) sample 1; (b) sample 7

活化能 E 是衡量煤体自发氧化倾向性强弱的标准之一, 煤炭活化能的大小与其发生自燃的倾向性呈负相关, 即活化能越大, 煤炭发生氧化自燃的倾向性越小。

通过对比缓慢放热阶段和快速放热阶段的表观活化能参数(表 4 和表 5), 发现添加阻化剂样品的表观活化能整体高于原煤样品, 其中添加 MgCl_2 的试验样品高于只添加稀土水滑石的试验样品。其中缓慢放热阶段表观活化能最大的为 10 号样品, 在快速放热阶段最大的为 12 号样品。这是因为添加阻化剂后, 煤分子中的活性基团与阻化剂之间相互吸引, 阻化剂替代氧分子与活性基团形成配位化学键及配位体, 造成煤分子表面自由力场失衡, 惰化了活性基团与氧反应的活性, 导致反应活化分子之间的有效碰撞概率被降低, 从而造成煤体的表观活化能升高, 延缓了煤氧复合作用。表明卤盐载体无机盐阻化剂能够增大煤在放热阶段的表观活化能, 有效抑制煤自燃反应进程。

表 4 缓慢放热阶段表观活化能参数

Table 4 Apparent activation energy parameters in the slow heat release stage

Sample	Fitting linear equation	Apparent activation energy, $E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Correlation coefficient, R^2
1	$y = -3392.23468x + 3.47896$	28203.0391	0.97832
2	$y = -4771.26045x + 7.20905$	39668.25938	0.95058
3	$y = -3677.22585x + 4.10123$	30572.45572	0.96386
4	$y = -3994.97463x + 4.91556$	33214.21907	0.97228
5	$y = -4037.2746x + 4.84162$	33565.90102	0.9789
6	$y = -4163.42638x + 5.24455$	34614.72692	0.98845
7	$y = -6428.62213x + 9.04335$	53447.56439	0.9187
8	$y = -5443.14126x + 7.62782$	45254.27644	0.99003
9	$y = -6140.78185x + 9.03888$	51054.4603	0.98428
10	$y = -6653.1257x + 9.91782$	55314.08707	0.95261
11	$y = -5802.11937x + 8.25131$	48238.82044	0.98814
12	$y = -5623.12086x + 8.04004$	46750.62683	0.9913

3 结论

(1) 基于卤盐载体无机盐微观形貌分析, 发现化学复合共沉淀法可以提高煤样与阻化材料的复合度且 MgCl_2 作为载体可增强稀土水滑石的渗透性、分散性和均匀性。采用 DSC 研究了试验样品的热反应特性, 掌握了热流随温度的变化规律, 即先吸热后放热。不同阻化剂的热反应性及阻化机

表 5 快速放热阶段活化能参数

Table 5 Apparent activation energy parameters in the rapid heat release stage

Sample	Fitting linear equation	Apparent activation energy, $E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Correlation coefficient, R^2
1	$y = -6881.26298x + 7.89178$	57210.82042	0.90249
2	$y = -9425.37165x + 11.82431$	78362.5399	0.98207
3	$y = -8808.86618x + 10.8194$	73236.91342	0.96555
4	$y = -7816.14674x + 9.33284$	64983.444	0.9513
5	$y = -7140.95942x + 8.32359$	59369.93645	0.93582
6	$y = -7994.84827x + 9.5651$	66469.16852	0.94128
7	$y = -9377.78707x + 11.73499$	77966.9217	0.97704
8	$y = -10237.40606x + 12.94076$	85113.79398	0.95442
9	$y = -8923.61423x + 10.90617$	74190.92871	0.94638
10	$y = -10153.61359x + 12.85178$	84417.14339	0.9656
11	$y = -10102.1723x + 12.81694$	83989.4605	0.9858
12	$y = -10299.87431x + 13.13003$	85633.15501	0.96873

制存在差异, 确定了试验样品的特征温度点和分阶段特性, 即吸热阶段、缓慢放热阶段和快速放热阶段。

(2) 结合各阶段热流随温度的变化规律和特征温度点, 确定了卤盐载体无机盐阻化剂对煤自燃具有物理与化学双重阻化作用。宏观表现为, 峰值温度点和 T_1 温度点不同程度滞后; 出现多吸收峰特征; 吸热阶段延缓且吸热量增加; 煤体各阶段放热量大幅度降低。

(3) 稀土水滑石可有效提高卤盐阻化效率、抑制煤体聚热、延缓煤自燃发生时间, 同时有效的提高煤体各阶段的表观活化能。因此卤盐载体无机盐阻化剂可有效抑制煤自燃反应进程, 为制备出更高效的阻化剂, 提供了新思路。

参 考 文 献

[1] Zhang Y N, Chen L, Zhao J Y, et al. Evaluation of the spontaneous combustion characteristics of coal of different metamorphic degrees based on a temperature-programmed oil bath experimental system. *J Loss Prev Process Ind*, 2019, 60: 17

[2] Zhang Y N, Hou Y C, Zhao J Y, et al. Heat release characteristic of key functional groups during low-temperature oxidation of coal. *Combust Sci Technol*, 2020: 1

[3] Zhao J Y, Deng J, Chen L, et al. Correlation analysis of the functional groups and exothermic characteristics of bituminous coal molecules during high-temperature oxidation. *Energy*, 2019, 181: 136

[4] Guo W J. Experimental test and examination of the influential

- factors of the coal spontaneous combustion. *J Saf Environ*, 2018, 18(4): 1307
(郭文杰. 煤自燃特性影响因素的试验研究. 安全与环境学报, 2018, 18(4): 1307)
- [5] Zhu H T, Li Y N, Zhai Q Y, et al. Preparation and performance research of hydrotalcites containing rare earth element. *Henan Chem Ind*, 2019, 36(7): 15
(朱洪涛, 李岩娜, 翟秋月, 等. 稀土元素类水滑石的制备及其性能研究. 河南化工, 2019, 36(7): 15)
- [6] Liu Y Z, Duan T X, Deng Q, et al. Preparation of calcined hydrotalcite and adsorption of Cr(VI). *Guangzhou Chem Ind*, 2020, 48(15): 109
(刘奕祯, 段天欣, 邓仟, 等. 焙烧水滑石的制备及其吸附Cr(VI)的研究. 广州化工, 2020, 48(15): 109)
- [7] Pang Y Q, Zhang Q. Research of inhibitor suppression on coal spontaneous combustion by magnesium chloride. *Datong Coal Sci Technol*, 2020(3): 51
(庞叶青, 张奇. 阻化剂氯化镁抑制煤自燃的实验研究. 同煤科技, 2020(3): 51)
- [8] Xu H Y. Experimental study of thermogravimetric kinetics on the composite inhibitor for inhibiting coal spontaneous combustion. *Min Res Dev*, 2019, 39(6): 79
(许红英. 复合阻化剂抑制煤自燃的热重动力学实验研究. 矿业研究与开发, 2019, 39(6): 79)
- [9] Ma D J, Tang Y B. Influence of associated metal elements in coal on low-temperature oxidation characteristics of coal. *Coal Sci Technol*, 2019, 47(2): 203
(马冬娟, 唐一博. 煤中伴生金属元素对煤低温氧化特性的影响. 煤炭科学技术, 2019, 47(2): 203)
- [10] Wang F S, Wang J T, Dong X W, et al. Experimental research on resistance characteristics of hypophosphite to coal spontaneous combustion. *Saf Coal Mines*, 2020, 51(5): 45
(王福生, 王建涛, 董宪伟, 等. 次磷酸盐对煤自燃的阻化特性实验研究. 煤矿安全, 2020, 51(5): 45)
- [11] Jin Y F, Li Y H, Liu B. Research on inhibiting effects of LDHs on coal spontaneous combustion. *Coal Technol*, 2017, 36(10): 101
(金永飞, 李毅恒, 刘博. 稀土类水滑石的煤自燃阻化效果研究. 煤炭技术, 2017, 36(10): 101)
- [12] Yang J X, Bai Z J. Experimental study on inhibition characteristic of LDHs inhibitor to bituminous coal. *Saf Coal Mines*, 2018, 49(8): 35
(杨计先, 白祖锦. LDHs阻化剂对烟煤的阻化特性实验研究. 煤矿安全, 2018, 49(8): 35)
- [13] Zhou X, Yuan H K, He P, et al. Effect of surface modifier on properties of Zn-Mg-Al hydrotalcites as heat stabilizer. *Fine Chem*, 2018, 35(8): 1389
(周喜, 袁浩坤, 何鹏, 等. 表面改性剂对Zn-Mg-Al水滑石热稳定剂性能影响. 精细化工, 2018, 35(8): 1389)
- [14] Wu W R, Liu T, Liu Z H, et al. Research progress of coal self ignition inhibitor. *Appl Chem Ind*, 2017, 46(2): 356
(武卫荣, 刘涛, 刘振辉, 等. 煤自燃阻化剂的研究进展. 应用化工, 2017, 46(2): 356)
- [15] Zhang Y T, Shi X Q, Li Y Q, et al. Inhibiting effects of Zn/Mg/Al layer double hydroxide on coal spontaneous combustion. *J China Coal Soc*, 2017, 42(11): 2892
(张玉涛, 史学强, 李亚清, 等. 锌镁铝层状双氢氧化物对煤自燃的阻化特性. 煤炭学报, 2017, 42(11): 2892)
- [16] Li J H, Wang B, Zhang A S, et al. Research on inhibition effect of halogen inhibitor on coal seam of Guotun Coal Mine. *Coal Chem Ind*, 2020, 43(5): 142
(李进海, 王兵, 张安山, 等. 卤盐阻化剂对郭屯煤矿煤层的阻化效果研究. 煤炭与化工, 2020, 43(5): 142)
- [17] Dong X W, Ai Q X, Wang F S, et al. Research on thermal characteristics in the process of coal oxidation inhibition. *J Saf Sci Technol*, 2016, 12(4): 70
(董宪伟, 艾晴雪, 王福生, 等. 煤氧化阻化过程中的热特性研究. 中国安全生产科学技术, 2016, 12(4): 70)
- [18] Zhou K Q, Gao R, Qian X D. Self-assembly of exfoliated molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets and layered double hydroxide (LDH): towards reducing fire hazards of epoxy. *J Hazard Mater*, 2017, 338: 343
- [19] Wu B, Lou P, Wang C. Analysis of coal spontaneous combustion control by inhibitor. *China Coal*, 2014, 40(6): 117
(吴兵, 娄鹏, 王超. 阻化剂防治煤自燃效果分析. 中国煤炭, 2014, 40(6): 117)
- [20] Zheng L F. Test and analysis on salty retardants performance to restrain coal oxidized spontaneous combustion. *Coal Sci Technol*, 2010, 38(5): 70
(郑兰芳. 抑制煤氧化自燃的盐类阻化剂性能分析. 煤炭科学技术, 2010, 38(5): 70)
- [21] Li X P, Chen Y G, Zhang J S, et al. Study on the inhibition effect of chlorine salt composite inhibitor on spontaneous combustion of different coal samples. *Coal Eng*, 2020, 52(2): 106
(李绪萍, 陈映光, 张金山, 等. 氯盐复合阻化剂对不同煤样自燃阻化效果的研究. 煤炭工程, 2020, 52(2): 106)
- [22] Yang Y. *Mechanism and Performance of Inhibitor Based on Oxidation Characteristic of the Spontaneous Combustion of Coal* [Dissertation]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2015
(杨漪. 基于氧化特性的煤自燃阻化剂机理及性能研究[学位论文]. 西安: 西安科技大学, 2015)
- [23] Zhang X H, Ding F, Zhang Y T, et al. Experimental study on LDHs composite inhibitor to coal resistance property. *Coal Sci Technol*, 2017, 45(1): 84
(张辛亥, 丁峰, 张玉涛, 等. LDHs复合阻化剂对煤阻化性能的试验研究. 煤炭科学技术, 2017, 45(1): 84)
- [24] Duan Z Y, Wang F. Influence of MgCl₂ on initial oxidation and secondary oxidation of coal. *Saf Coal Mines*, 2017, 48(6): 13
(段志勇, 王飞. MgCl₂对煤一次氧化与二次氧化影响的实验研究. 煤矿安全, 2017, 48(6): 13)
- [25] Zhao J Y, Zhang Y L, Deng J, et al. Key functional groups affecting the release of gaseous products during spontaneous combustion of coal. *Chin J Eng*, 2020, 42(9): 1139
(赵婧昱, 张永利, 邓军, 等. 影响煤自燃气体产物释放的主要活性官能团. 工程科学学报, 2020, 42(9): 1139)