



煤低温氧化过程活性基团演化规律及反应路径分析

陈湘源, 刘星宇, 姚雨桐, 赵梓宁

The evolution patterns of active functional groups and reaction pathways during the low-temperature oxidation process of coal

引用本文:

陈湘源, 刘星宇, 姚雨桐, 等. 煤低温氧化过程活性基团演化规律及反应路径分析[J]. 矿业科学学报, 2024, 9(6): 998–1006.

CHEN Xiangyuan, LIU Xingyu, YAO Yutong, et al. The evolution patterns of active functional groups and reaction pathways during the low-temperature oxidation process of coal[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2024, 9(6): 998–1006.

您可能感兴趣的其他文章

1. 褐煤中 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 气体竞争吸附特性的分子模拟研究

引用本文: 张同浩, 陈明义, 田富超, 等. 褐煤中 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 气体竞争吸附特性的分子模拟研究[J]. 矿业科学学报, 2023, 8(6): 817–827.

2. BGL气化过程中煤热解特性数值分析与研究

引用本文: 张利合, 许德平, 徐振刚, 等. BGL气化过程中煤热解特性数值分析与研究[J]. 矿业科学学报, 2023, 8(2): 232–241.

3. 特厚煤层连续群组放煤方法初始顶煤放出规律研究

引用本文: 王祖洸, 王伸, 贺子盎, 等. 特厚煤层连续群组放煤方法初始顶煤放出规律研究[J]. 矿业科学学报, 2023, 8(2): 166–179.

4. 煤层气水平井钻井工程因素对煤粉产出影响的数值模拟——以柳林区块为例

引用本文: 魏迎春, 王亚东, 张劲, 等. 煤层气水平井钻井工程因素对煤粉产出影响的数值模拟——以柳林区块为例[J]. 矿业科学学报, 2022, 7(6): 670–679.

5. 氧化煤低温氧化特性及演化规律

引用本文: 陈荣芳, 郭志国, 张俊, 等. 氧化煤低温氧化特性及演化规律[J]. 矿业科学学报, 2022, 7(4): 498–504.

陈湘源,刘星宇,姚雨桐,等. 煤低温氧化过程活性基团演化规律及反应路径分析[J]. 矿业科学学报, 2024, 9(6): 998-1006. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2024918

CHEN Xiangyuan, LIU Xingyu, YAO Yutong, et al. The evolution patterns of active functional groups and reaction pathways during the low-temperature oxidation process of coal[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2024, 9(6): 998-1006. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2024918

煤低温氧化过程活性基团演化规律及反应路径分析

陈湘源¹, 刘星宇¹, 姚雨桐², 赵梓宁²

1. 国能榆林能源有限公司, 陕西榆林 719000;
2. 中国矿业大学(北京)应急管理与安全工程学院, 北京 100083

摘要:通过原位红外实验(In-situ FTIR)研究了关键活性基团在低温氧化过程中含量变化,初步得出各官能团间转化规律,进一步借助量子化学理论,利用 GaussView 6.0 及 Gaussian 16 对构建的煤分子模型开展结构优化、过渡态构型分析、热力学参数及内禀反应坐标(IRC)计算,从宏观及微观两个层面全面深入构建煤低温氧化过程活性基团转化规律及反应路径。结果表明:煤低温氧化过程中—CH₃、—CH₂—能够转化成—CHO、—COOH、—OH 等含氧官能团结构;煤中关键活性基团同 O₂ 反应过程为吸热反应,需外界提供热量;同·OH 反应为放热反应,但过程初期依赖煤中原始·OH。

关键词:煤自燃;活性基团;反应路径;量子化学;分子模拟

中图分类号:TD 752

文献标志码:A

文章编号:2096-2193(2024)06-0998-09

The evolution patterns of active functional groups and reaction pathways during the low-temperature oxidation process of coal

CHEN Xiangyuan¹, LIU Xingyu¹, YAO Yutong², ZHAO Zining²

1. Guoneng Yulin Energy Co., Ltd, Yulin Shaanxi 719000, China;
2. School of Emergency Management and Safety Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China

Abstract: This study employed the in-situ infrared experiment (In-situ FTIR) to investigate the content changes of key active functional groups during the low-temperature oxidation process so as to obtain the transformation patterns between functional groups. Based on the quantum chemistry theory, we conducted structural optimization, transition state configuration analysis, thermodynamic parameter calculations and intrinsic reaction coordinate (IRC) computations on the constructed coal molecular models by using GaussView 6.0 and Gaussian 16. This serves for a comprehensive understanding of the evolution patterns and reaction pathways of active functional groups during coal low-temperature oxidation at both macroscopic and microscopic levels. Results reveal that —CH₃, —CH₂— in coal could transform into oxygen-containing functional groups such as —CHO, —COOH, —OH during low-temperature oxidation. The reactions of key active functional groups in coal with O₂ were found to be endothermic, requiring external heat input, while those with ·OH were exothermic, albeit initial dependance on the original ·OH in coal. This research contributes to the further understanding of the mechanism underlying

收稿日期:2024-05-06 修回日期:2024-05-27

基金项目:国家重点研发计划(2023YFC3009101)

作者简介:陈湘源(1972—),男,内蒙古鄂尔多斯人,硕士,高级工程师,主要从事安全工程与智能化方面的研究工作。Tel: 13319120311, E-mail: shysexy@163.com

low-temperature oxidation of coal.

Key words: spontaneous combustion of coal; active functional group; reaction pathway; quantum chemistry; molecular simulation

我国是矿井火灾事故频发的国家,56%以上的煤矿煤层存在自然发火倾向。矿井火灾事故中,由煤自燃引起的内因火灾占总数的比例高达90%~94%^[1]。煤自燃不仅造成大量资源浪费,更会引起瓦斯及煤尘爆炸,导致人员伤亡及财产损失^[2-3]。因此,煤自燃机理及其防治技术的研究,仍是当前煤矿安全领域亟待解决的重大课题之一^[4-5]。随着对煤自燃认识程度的不断加深,研究人员发现,煤分子中存在着众多的活性基团,包括含氧官能团、脂肪烃基团、含氮基团、含硫基团等,而导致煤体热量积聚的本质原因正是煤颗粒表面的氧气与活性基团之间发生物理化学反应,其演变过程与煤自燃过程中的产气、吸热放热、失重增重等宏观现象紧密相连,在煤低温氧化过程中起着极为关键的作用^[6-7]。

目前,众多学者对煤中活性基团开展了大量实验研究。LI等^[8]通过FTIR实验,对煤自燃过程中官能团的变化规律进行研究,发现原煤中含氧官能团(—CHO, —COOH)含量较高且键能较低,易热分解的特性使其在煤自燃过程中起着重要作用;QI等^[9]利用原位红外实验,研究了烟煤中活性基团随温度的实时变化规律,发现—COO—、—C—O—、—C=O等基团反应性更大,且绝对数量随温度变化更显著;XU等^[10]通过ESR实验发现,煤中各等级的含氧官能团主要包括—OH、—C=O、C—O、—COOH;ZHOU等^[11]基于ESR与FTIR实验发现,煤低温氧化过程中参与反应的主要是—CH₃、—OH,且C=O与COOH始终是产物。

也有研究人员利用分子模拟的方法对煤低温氧化过程的微观机理进行研究。ZHANG等^[12]通过量子化学构建了含有多个苯环的煤分子模型,计算并分析了侧链基团的静电势,发现—CH₂·氧化是煤温度升高的关键,可与O₂结合生成ROO·;GAO等^[13]依据量子化学密度泛函理论计算,发现—COOH是煤低温氧化过程中显著的活性反应位点;ZHANG等^[14]采用密度泛函理论计算,研究了煤中—OH对其他活性基团低温氧化的影响,计算结果表明,醇羟基结构在无氧和含氧时的反应性最强,羟基自由基可以通过两条途径影响活性基团的反应,一条途径是抽氢反应,另一种途径是亲电取代。

上述EPR与FTIR实验证明,煤中存在大量活性基团,且量子化学的计算结果也表明部分关键活

性基团(—OH、—CH₃、—COOH、—CHO)的演变过程与煤自燃密切相关。但是,目前的研究大多数针对的是煤低温氧化过程中单个基团的反应历程,缺乏对整个过程中不同基团间相互转化规律探究,且对自由基类活性基团在整个过程中作用方式考虑不多。本研究依据密度泛函理论,使用GaussView 6.0与Gaussian16软件结合原位红外实验结果,宏观上得到各官能团间转化规律,微观上明确各个基团与O₂反应及转化的具体路径,从宏微观两个角度深入揭示煤低温氧化机理,为制备高效煤自燃阻化剂提供理论依据。

1 实验及模拟

1.1 实验部分

1.1.1 煤样制备及分析

实验煤样为陕西亭南煤矿的不黏煤。取工作面新鲜大块煤样,放入专用煤样袋,通入N₂密封,运送至实验室后,剥离表面氧化层,取中间煤芯进行破碎处理,经研磨筛分后得到200目的煤样。将制备好的煤样放入样品袋中,抽真空保存,方便后续实验取用。

煤样工业分析结果见表1。元素分析测试在Vario EL cube上进行,利用高温燃烧法(High Temperature Combustion, HTC)快速测定煤样中碳、氢、氮等元素含量。选取CHNS测试模式,将样品放入燃烧器中,在高温(1 000℃左右)和氧气的作用下,样品中所有的有机物都会被完全氧化成CO₂、H₂O、N₂和SO₂气体,将收集到的气体送入气相色谱仪分析仪器中进行分析^[15-16],结果见表2。

表1 工业分析

样品 编号	水分 <i>M</i> _{ad}	灰分		挥发分			固定碳 FC _{ad}
		<i>A</i> _{ad}	<i>A</i> _d	<i>V</i> _{ad}	<i>V</i> _d	<i>V</i> _{daf}	
TN- 原煤	4.20	20.00	20.88	24.80	30.28	32.72	50.99

表2 元素分析

样品编号	元素质量分数/%				
	N	C	H	S	O
TN-原煤	0.815	76.835	4.055	0.025	18.27

从表1工业分析结果可以看出,亭南不黏煤拥有较高含量的挥发分,说明燃烧过程中会产生较多的小分子物质(碳氢、碳氧化合物、氢气及硫化氢等),变质程度较低,自燃危险程度高。表2元素分析结果表明,亭南不黏煤除了C元素外,O元素含量较高,说明拥有较多的含氧官能团,这也是低变质程度煤特征之一。

1.1.2 实验仪器及步骤

使用 Bruker TENSOR II 仪器进行原位红外测试,测试模式为透池模式。

样品添加稀释剂研磨均匀后置于原位池中,空气(20% O₂+80% N₂)氛围下保持流量为 60 mL/min,以 2 K/min 升温速率,升至特定温度点(50、70、90、110、130、150、170、190、200 °C),每个温度点保温 5 min 后采集数据^[16-18]。

1.2 模拟部分

1.2.1 模拟方法及工具

依据密度泛函理论(DFT),采用杂化泛函 M062X 方法,在 6-31G(d) 基组水平上使用 Gaussian16 软件进行计算,结合 Multiwfn^[19] 软件进行波函数分析,通过 GaussView 6.0 进行分子模型构建以及 VMD^[20] 软件对计算结果进行可视化展示。

1.2.2 模拟对象

煤分子中的芳香结构化学性质十分稳定,且与苯环相连的侧链基团的化学性质受苯环影响很小^[21-22]。煤原生基团中,—CH₃、—CHO、—OH、—COOH 这4种基团在煤自燃过程中起着关键作用,通过反应可转变为活性更高并以自由基形式存在的次生基团^[11]。为探究煤中关键活性基团的演变规律,将煤的大分子结构简化为只含有一个芳香环以及一条包含单个活性基团的侧链的小分子模型(图1)。

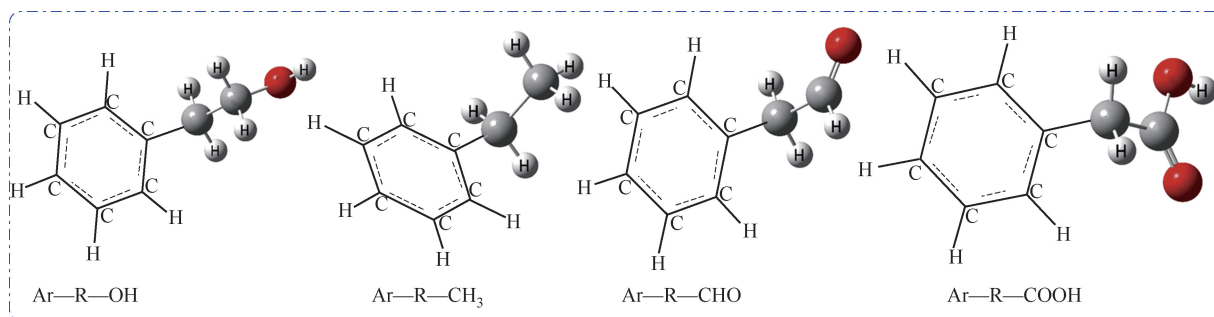


图1 所构建的分子模型

Fig. 1 Constructed molecular model

1.2.3 模拟过程

分子模型结构优化是开展后续计算的基础,对初始构建的每种活性基团进行结构与能量优化,在 GaussView 中构建分子模型,设置参数为 Optimize+Frequency,提交 Gaussian 进行计算,检查计算过后的振动频率,确保没有出现虚频,目的是使物质处于势能面上能量极小值点。在得到理想构型之后,借助福井函数进一步确定反应位点。然后,利用 GaussView 构建一个初始过渡态结构,设置关键词 OPT=TS,提交 Gaussian16 进行计算,得到过渡态结构;对该过渡态开展 IRC(内禀反应坐标)计算,设置参数为 MaxPoints=20, StepSize=10,对 IRC 路径两端物质进行结构优化,确保没有虚频存在,达到稳定结构,得到正确的反应物及产物结构,从而得到完整的产物(R)→过渡态(TS)→产物(P)的反应路径。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 实验结果分析

通过原位红外分析研究煤在不同温度、压力或

气体环境下的化学变化,可以确定煤中各种官能团的类型和数量,比如羟基、甲醇基、酚类和醛类等。利用原位红外分析技术测量煤氧化过程中的官能团变化特征,得出光谱图如图2所示。其中,1 000~

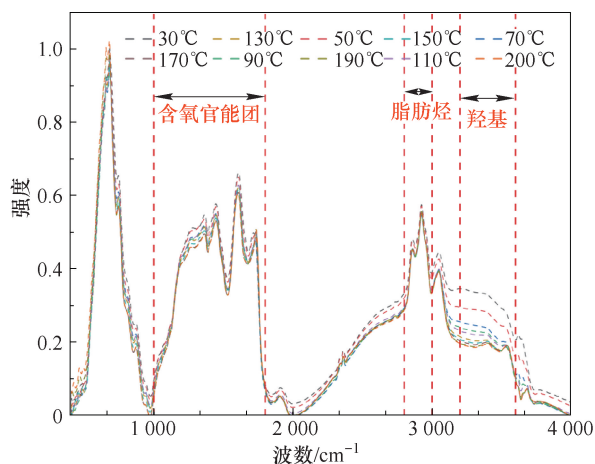


图2 氧化至不同温度点煤样红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of coal samples oxidized to different temperature points

1 800 cm^{-1} 的吸收带主要来自含氧官能团如醇类、酚类、羧基和羰基的吸收光谱;2 800~3 000 cm^{-1} 的吸收带主要由脂肪族 C/H 伸缩振动引起;3 200~3 600 cm^{-1} 处的吸收带主要来自—OH 伸缩振动^[23-25]。

由图 2 可以看出,随着温度的升高,谱线大部分区域的吸收强度呈现出下降趋势,少部分区域变化相反,相较于原煤吸收强度出现上升趋势。分析其原因,可能是煤中的各类活性结构在煤低温氧化过程中经历着各式各样的反应历程,其微观过程虽然难以表征,但往往与煤自燃过程的宏观现象紧密相连。如煤低温氧化过程中会生成 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_6 等小分子化合物,导致煤体质量损失,大量活性基团减少,被仪器检测到的震动强度减弱,可能是由于图 2 红外光谱部分区域的谱线

吸收强度相较于原煤出现下降;同样,部分活性基团与 O_2 反应或者之间相互转化,导致部分活性结构含量短时间内增多,更易被仪器所表征,反映到红外光谱上表现为吸收强度上升。在低温氧化过程中,不同温度下该煤样检测结果在峰高和峰面积上具有显著差异性,这说明低温氧化阶段煤中的官能团等分子结构单元发生了变化,深入参与了煤氧复合反应过程。为定量分析各官能团在煤低温氧化过程中变化情况,对 1 000~1 800 cm^{-1} 、2 800~3 000 cm^{-1} 以及 3 200~3 600 cm^{-1} 区间红外光谱进行分峰拟合。以原煤为例,各区间分峰拟合结果如图 3 所示。

对照峰位归属表,对 50、70、90、110、130、150、170、190 及 200 $^{\circ}\text{C}$ 各温度点进行相同操作得到各活性基团含量随温度变化情况,结果如图 4 所示。

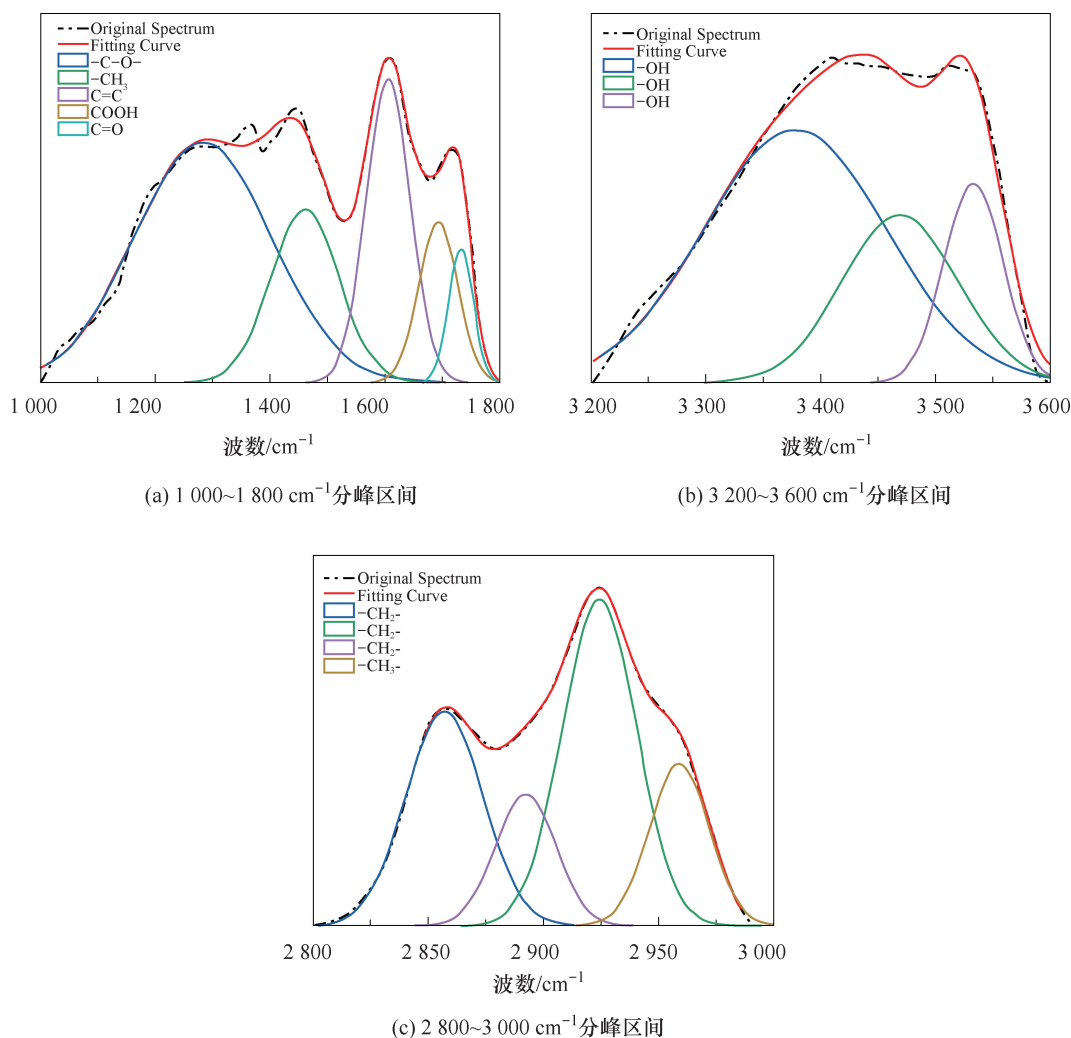
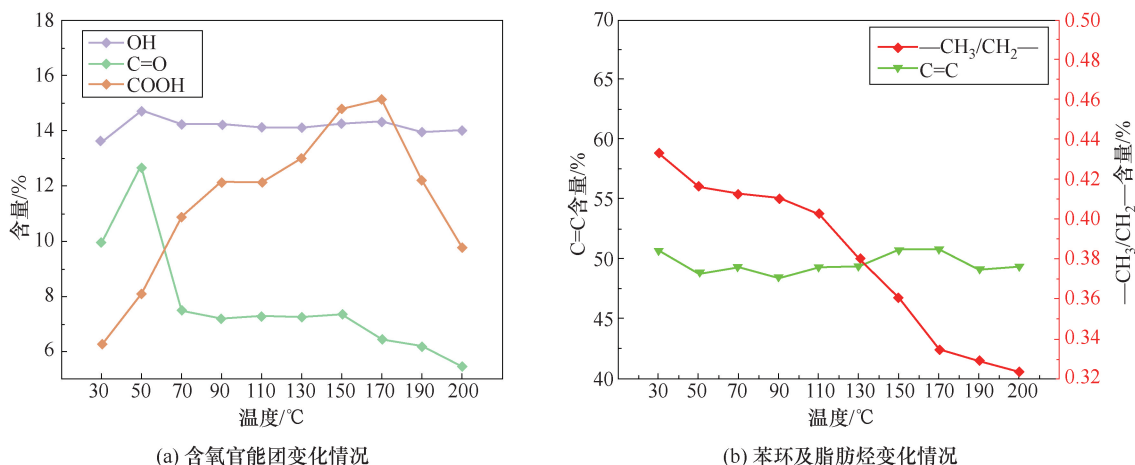


图 3 原煤各区间分峰拟合

Fig. 3 Peak fitting of each interval of raw coal



(a) 含氧官能团变化情况

(b) 苯环及脂肪烃变化情况

图4 活性基团含量随温度变化趋势

Fig. 4 Variations of active group content with temperature

根据图4(a)可以看出,3种含氧官能团在煤氧化初期含量都呈现上升趋势,当温度超过50 °C之后,—OH与C=O结构含量开始下降,而—OH下降程度并不显著,且在温度超过70 °C之后,—OH的含量几乎保持不变,主要是因为脂肪烃结构氧化生成C—OH结构的同时,C—OH被氧化成C=O及COOH,生成与消耗速率大体上保持平衡。C=O含量下降程度在50~90 °C温度范围内较为明显,之后保持较弱下降趋势,主要是温度进一步升高导致C=O被氧化成COOH的强度增大,大量的C=O结构转化成COOH,且C=O结构是CO气体产生的位点,会受热分解生成CO,同样是导致含量明显下降原因之一。与二者不同的是,—COOH结构在温度上升的前期及中期阶段均保持上升趋势,且上升趋势较为明显,因为有大量的C=O与C—OH结构氧化产生COOH,与此同时温度上升容易导致该结构产生“脱羧效应”生成CO₂气体^[26-27],此阶段COOH的消耗速率低于生成速率。而当温度达到170 °C时,前期积累的大量COOH结构受热分解产生大量的CO₂气体,故曲线出现明显的转折点;温度超过170 °C后,COOH的消耗速率大于产生速率,导致含量显著下降。

由图4(b)可知,C=C结构含量在煤低温氧化过程前期有着微弱程度的下降,130 °C之后呈小幅度上升,整体上C=C结构在整个过程中几乎保持不变。煤中C=C结构主要来自苯环以及少量的烯烃结构,苯环因其稳定的化学性质在氧化过程中几乎不会被氧化,C=C含量产生波动的原因,可能是在升温过程中煤中的烯烃结构会受热分解,生成C₂H₄气体。CH₃/CH₂含量在整个过程中都在下降,说明煤中的侧链长度随温度上升逐渐变

短,大量的—CH₃与—CH₂—结构在升温过程中转变成其他活性结构。结合含氧官能团含量变化可以看出,含氧官能团含量上升可能是由于脂肪烃结构氧化生成。

2.2 DFT模拟结果分析

2.2.1 活性反应位点分析

福井函数等值面可帮助判断化学反应位点,被等值面涵盖程度越大的原子越可能发生相应类型的反应^[28-29]。各关键活性基团福井函数等值面如图5所示。

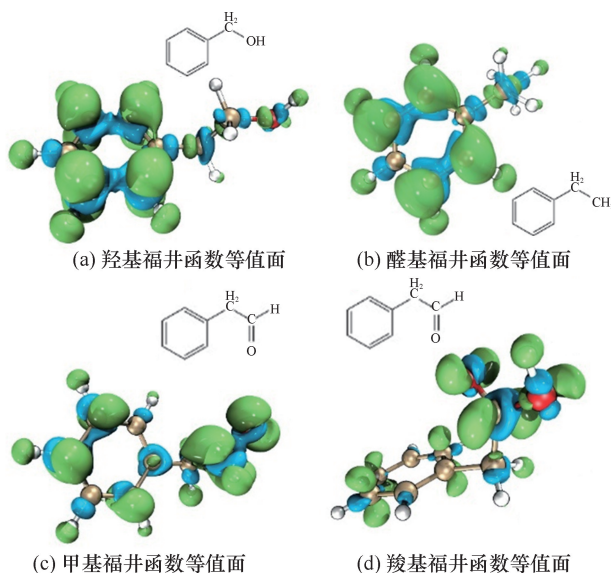


图5 关键活性基团福井函数等值面

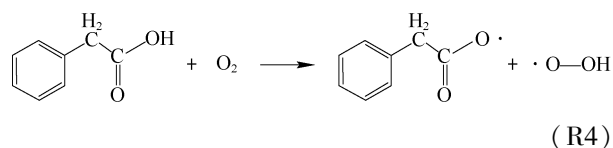
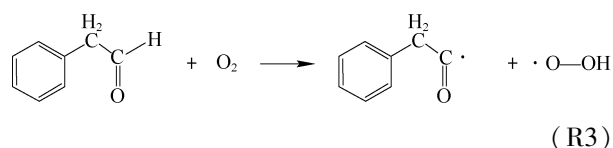
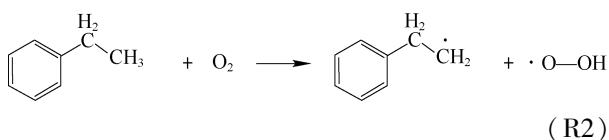
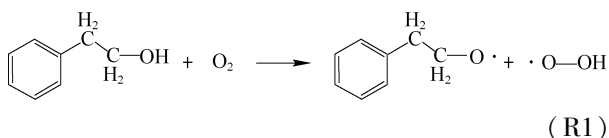
Fig. 5 Isosurface diagram of the Fukui function of key active groups

观察图5可以发现,绿色范围覆盖的地方主要集中在苯环上,在侧链官能团上分布较少,末端H原子几乎完全被覆盖。但苯环比侧链活性反而更低的主要原因是,苯环的每个碳原子都通过杂化形

成了3个 sp^2 杂化轨道和1个未杂化的 p 轨道。每相邻2个C原子之间形成 σ 键,6个C原子中还有6个未成键的 p 轨道垂直形成1个大 π 键,从而形成了苯分子独特、高度稳定和共轭的芳香系统。在亲核进攻中,苯环中福井函数等值面覆盖范围较大的原因是, π 电子云具有高度的稳定性以及一定的扩散性。这些 π 电子云的分布范围虽然广泛,但能量非常低,因此较难对其进行反应。因此,苯环对亲核试剂的反应性质较为稳定,相对不易被攻击。

2.2.2 关键基团反应路径分析

观察图5福井函数等值面可知,最易受到氧气攻击的位点是侧链末端的H原子,进而形成活性更高的次生基团。这些次生基团主要以自由基形式存在,化学性质极不稳定,易与氧气反应。煤中关键活性基团同氧气发生基元反应如下:



通过 TS (Berny) 分析,过渡态搜索如图6所示,以R1反应为例,从反应物到过渡态过程中,19号H原子被 O_2 进攻, $\text{O}_{18}-\text{H}_{19}$ 键长逐渐伸长, $\text{O}_{21}-\text{H}_{19}$ 之间键长逐渐缩短,键角逐渐增大,观察过渡态震动虚频只有一个,且震动方向位于产物及反应物之间,初步说明该过渡态正确性。继续通过 IRC 对反应路径进行分析,从过渡态 TS 开始,沿着虚频震动的方向各走20步,曲线两端物质结构与反应物及产物结构十分接近,对曲线两端物质再进行结构优化与频率计算,发现不存在虚频,且完全对应反应物及产物,可进一步证明该反应路径的正确性。此外,各反应历程所需活化能 ΔG 均大于0,故煤中关键活性基团与 O_2 反应不能自行发生,需要外界提供初始热量。

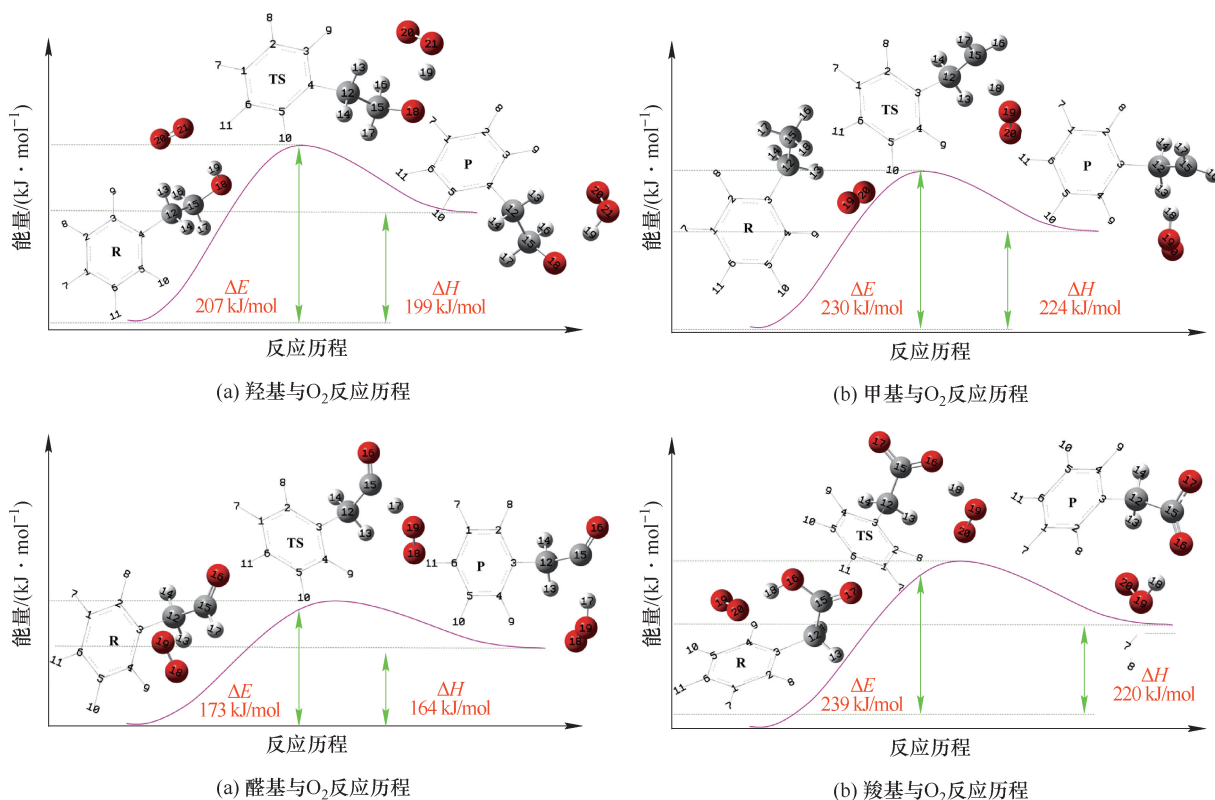


图6 R1~R4 反应机理

Fig. 6 R1~R4 reaction mechanism

表3给出了R1~R4基元反应对应过渡态的详细参数。观察表3数据可知,反应R1~R4从反应物—过渡态—产物过程中,键长B1均在增大,键长B2持续减小,且键角A先增大后减小,亦可说明整个体系经历了从稳定—不稳定—稳定的变化。

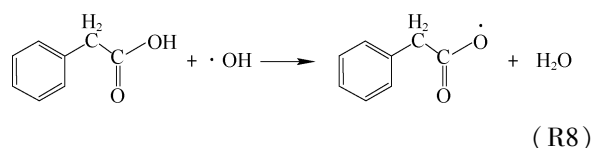
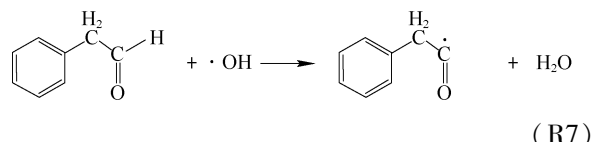
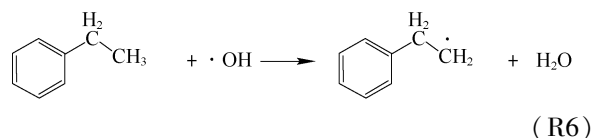
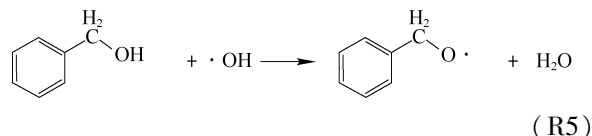
表3 煤中关键活性基团与O₂反应结构参数变化

Table 3 Variations in structural parameters of the reaction between the native group and O₂

反应	结构	反应物	过渡态	产物
		(R)	(TS)	(P)
R1	键长 B1(18,19)/Å	0.97	1.48	1.80
	键长 B2(19,21)/Å	2.31	1.04	0.99
	键角 A(18,19,21)/(°)	139.04	162.64	156.36
R2	键长 B1(15,18)/Å	1.09	1.60	2.04
	键长 B2(18,19)/Å	2.61	1.07	0.99
	键角 A(15,18,19)/(°)	137.91	168.10	153.86
R3	键长 B1(15,17)/Å	1.11	1.47	1.96
	键长 B2(17,19)/Å	3.03	1.14	1.00
	键角 A(15,17,19)/(°)	111.42	165.61	156.09
R4	键长 B1(16,18)/Å	0.97	1.38	1.71
	键长 B2(18,19)/Å	2.31	1.082	1.00
	键角 A(16,18,19)/(°)	120.78	177.00	169.69

煤中关键活性基团除了与O₂发生反应,还可同·OH发生反应^[30]。煤中的羟基主要有2种形式,一种是结合态—OH,主要存在于各类基团中;另外一种为游离态·OH,其既是部分基元反应的反应物,又是某些基元反应的产物,·OH形成及演化对煤的加速氧化过程起着重要推动作用^[31]。

通过原生基团R1~R4反应可知,其反应过程会生成·OOH,该物质属于自由基,化学性质极不稳定,易进一步分解生成·OH^[32]。煤中关键基团同·OH的基元反应如下:



由于·OH与O₂均是典型的亲核试剂,故原生基团与·OH的基元反应R5~R8与基元反应R1~R4在本质上是相同的,结合图5的福井函数等值面图可知,游离的·OH进攻原生基团末端的H原子,形成相对活性更高、以自由基形式存在的次生基团与H₂O。

图7为煤中关键活性基团与·OH反应历程,

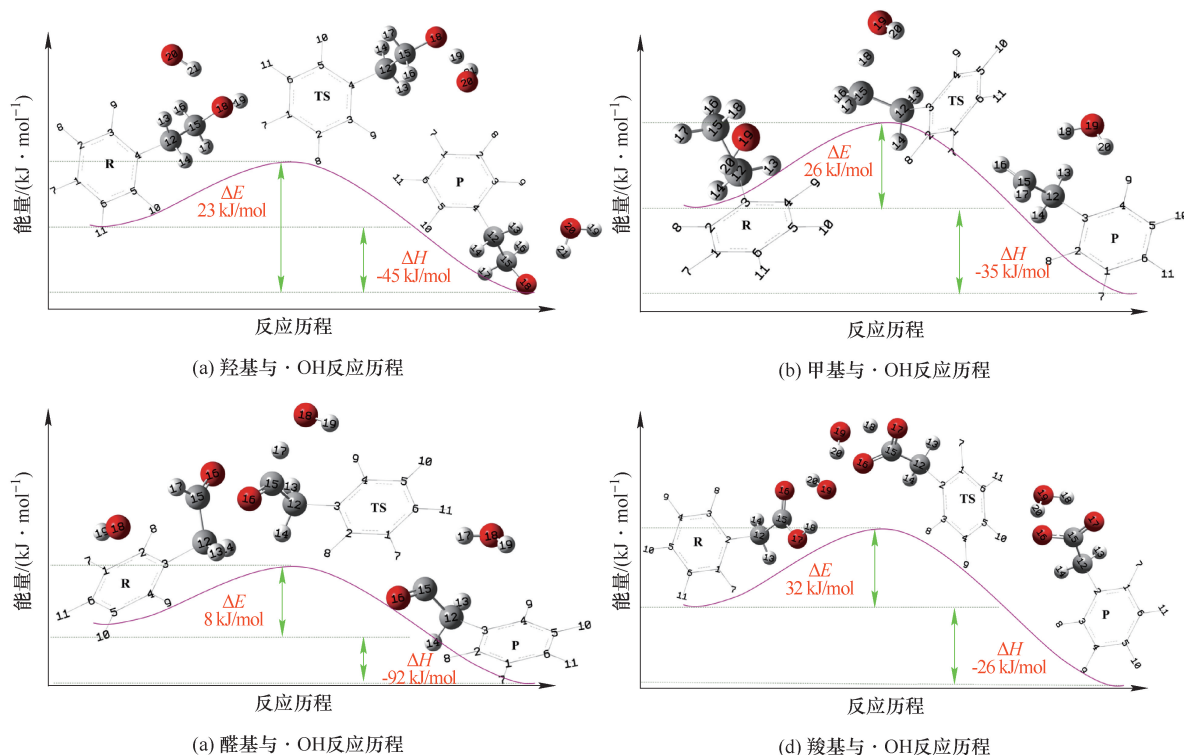


图7 R5~R8反应机理

Fig. 7 Reaction mechanism of R5~R8

各结构变化数据见表4。以反应R5过程进行说明。观察图7(a)过渡态结构及表4可知,羟基上的19号H原子受到·OH进攻, O_{20} 与 H_{19} 相互吸引靠近,键长由原来的3.33 Å逐渐缩短至1.28 Å,同时 $O_{18}-H_{19}-O_{20}$ 的键角也从原来的50.35°增加到142.00°。其他关键活性基团与·OH的基元反应过程如图7(b)(c)(d)所示,过渡态的结构变化数据均列于表4。此外,由图7可以看出,各反应历程所需活化能 ΔG 小于各基团同 O_2 反应过程活化能 ΔG ,且焓变 ΔH 小于0,故煤中关键活性基团与·OH为放热反应,可向外释放热量。

表4 煤中关键活性基团与·OH反应结构参数变化
Table 4 Variations in structural parameters of the reaction between key active groups and ·OH

反应	结构	反应物 (R)	过渡态 (TS)	产物 (P)
R5	键长 $B(18,19) / \text{Å}$	0.97	1.07	3.50
	键长 $B(19,20) / \text{Å}$	3.33	1.28	0.97
	键角 $A(18,19,20) / (^\circ)$	50.35	142.00	105.39
R6	键长 $B(15,18) / \text{Å}$	1.09	1.21	2.34
	键长 $B(18,19) / \text{Å}$	2.66	1.32	0.97
	键角 $A(15,18,19) / (^\circ)$	94.66	97.57	103.17
R7	键长 $B(15,17) / \text{Å}$	1.11	1.17	2.3
	键长 $B(17,18) / \text{Å}$	2.52	1.53	0.97
	键角 $A(15,17,18) / (^\circ)$	125.48	151.22	128.94
R8	键长 $B(17,18) / \text{Å}$	0.99	1.19	1.78
	键长 $B(18,19) / \text{Å}$	1.89	1.24	0.98
	键角 $A(17,18,19) / (^\circ)$	153.78	153.25	138.28

3 结论

利用FTIR实验,宏观上分析了煤中关键活性基团的在低温氧化过程中的含量演变规律,借助量子化学理论、分子建模软件,构建煤中关键活性基团(R-CH₃、R-OH、R-CHO、R-COOH)分子模型,使用Gaussian16计算并分析活性反应位点,探究煤低温氧化过程中分子表面活性基团反应路径,与实验结果相结合,从宏观和微观两个层面深入揭示煤中关键基团在低温氧化过程中的演变特性。得到以下结论:

(1) 从活性位点数量上来看,随着煤体温度逐渐升高,脂肪烃(-CH₃/-CH₂)结构含量逐渐降低,而含氧官能团(-CHO、-COOH、-OH等)含量在温升前期保持增长,且后期因消耗速率增大而降低,说明脂肪烃结构在煤低温氧化过程中可转化

为含氧官能团。

(2) 煤中关键活性基团同 O_2 反应过程, ΔG 均大于0,故反应不能自发发生,需要外界提供热量;与·OH反应过程,需克服能垒较小,但过程初期依赖煤中的初始·OH。

参考文献

- [1] 崔芳鹏,武强,林元惠,等. 中国煤矿水害综合防治技术与方法研究[J]. 矿业科学学报,2018,3(3): 219-228.
CUI Fangpeng, WU Qiang, LIN Yuanhui, et al. Prevention and control techniques & methods for water disasters at coal mines in China[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2018, 3(3): 219-228.
- [2] FU S H, TAN B, CHENG G, et al. Study of adsorption characteristics of CO₂, O₂, and N₂ in coal micropores and mesopores at normal pressure[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(34): 12845-12856.
- [3] SHAO Z Z, TAN B, GUO Y, et al. Visualization and analysis of mapping knowledge domains for coal pores studies[J]. Fuel, 2022, 320: 123761.
- [4] WANG H Y, TAN B, SHAO Z Z, et al. Influence of different content of FeS₂ on spontaneous combustion characteristics of coal[J]. Fuel, 2021, 288: 119582.
- [5] 李金亮,陆伟,赵志涛,等. 含氧中间产物变化规律及其在煤低温氧化过程中的作用[J]. 安全与环境学报, 2022, 22(5): 2435-2444.
LI Jinliang, LU Wei, ZHAO Zhitao, et al. Variation of oxygen-containing intermediates and its role in low-temperature oxidation of coal[J]. Journal of Safety and Environment, 2022, 22(5): 2435-2444.
- [6] SHAO Z Z, TAN B, LI T Z, et al. Study on oxidation and pyrolysis characteristics of lignite damaged by liquid CO₂ at low-temperature[J]. Fuel, 2022, 323: 124371.
- [7] 张洋,吴兵,李滕滕,等. 二次氧化煤燃烧和灭火过程的实验研究[J]. 矿业科学学报, 2020, 5(3): 272-277.
ZHANG Yang, WU Bing, LI Tengting, et al. Experimental study on combustion and extinguishing of secondary oxidation coal[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2020, 5(3): 272-277.
- [8] LI J H, LI Z H, YANG Y L, et al. Examination of CO, CO₂ and active sites formation during isothermal pyrolysis of coal at low temperatures[J]. Energy, 2019, 185: 28-38.
- [9] QI X Y, CHEN L Z, ZHANG L B, et al. In situ FTIR study on real-time changes of active groups during lignite

- reaction under low oxygen concentration conditions[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92 (5): 1557-1566.
- [10] XU Q, YANG S Q, CAI J W, et al. Risk forecasting for spontaneous combustion of coals at different ranks due to free radicals and functional groups reaction [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 118: 195-202.
- [11] ZHOU B Z, YANG S Q, WANG C J, et al. The characterization of free radical reaction in coal low-temperature oxidation with different oxygen concentration[J]. Fuel, 2020, 262: 116524.
- [12] ZHANG Y L, WANG J F, XUE S, 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.
- [13] GAO J, CHU R Z, MENG X L, et al. Synergistic mechanism of CO₂ and active functional groups during low temperature oxidation of lignite [J]. Fuel, 2020, 278: 118407.
- [14] ZHANG X, LU B, ZHANG J, et al. Experimental and simulation study on hydroxyl group promoting low-temperature oxidation of active groups in coal [J]. Fuel, 2023, 340: 127501.
- [15] YAN L, WEN H, LIU W Y, et al. Adiabatic spontaneous coal combustion period derived from the thermal effect of spontaneous combustion [J]. Energy, 2022, 239: 122101.
- [16] ONIFADE M, GENC B. Spontaneous combustion of coals and coal-shales [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, 28(6): 933-940.
- [17] ZHAO J Y, WANG T, DENG J, et al. Microcharacteristic analysis of CH₄ emissions under different conditions during coal spontaneous combustion with high-temperature oxidation and in situ FTIR [J]. Energy, 2020, 209: 118494.
- [18] ZHANG Y T, LI Y Q, HUANG Y, et al. Characteristics of mass, heat and gaseous products during coal spontaneous combustion using TG/DSC - FTIR technology [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 131(3): 2963-2974.
- [19] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [20] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33-38.
- [21] MATHEWS J P, CHAFFEE A L. The molecular representations of coal-A review [J]. Fuel, 2012, 96: 1-14.
- [22] ZHU H Q, HUO Y J, FANG S H, et al. Quantum chemical calculation of original aldehyde groups reaction mechanism in coal spontaneous combustion [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(11): 14776-14785.
- [23] WANG Y Y, XUE S, TANG Y B, et al. Effect of NaOH treatment on the low-temperature oxidation behavior of lignite [J]. Energy & Fuels, 2019, 33 (9): 9161-9170.
- [24] XU Y L, BU Y C, LIU Z J, et al. Effect of the reignition characteristics on long-flame coal by oxidization and water immersion [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28 (40): 57348-57360.
- [25] WANG K, DENG J, ZHANG Y N, et al. Kinetics and mechanisms of coal oxidation mass gain phenomenon by TG-FTIR and in situ IR analysis [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 132 (1): 591-598.
- [26] DING C, LI Z X, WANG J R, et al. Effects of inert gas CO₂/N₂ injection on coal low-temperature oxidation characteristic: experiments and simulations [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(2): 104510.
- [27] REN L F, LI Q W, XIAO Y, et al. Critical parameters and risk evaluation index for spontaneous combustion of coal powder in high-temperature environment [J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2022, 38: 102331.
- [28] 付蓉, 卢天, 陈飞武. 亲电取代反应中活性位点预测方法的比较 [J]. 物理化学学报, 2014, 30 (4): 628-639.
- FU Rong, LU Tian, CHEN Feiwu. Comparing methods for predicting the reactive site of electrophilic substitution [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30 (4): 628-639.
- [29] LIN S K. Advanced organic chemistry. part A: structure and mechanisms. fourth edition. by francis A. Carey [J]. Molecules, 2000, 5(12): 1528-1529.
- [30] CARR R M, KUMAGAI H, PEAKE B M, et al. Formation of free radicals during drying and oxidation of a lignite and a bituminous coal [J]. Fuel, 1995, 74(3): 389-394.
- [31] XI Z L, LI M M, LI X, et al. Reaction mechanisms involving the hydroxyl radical in the low-temperature oxidation of coal [J]. Fuel, 2022, 314: 122732.
- [32] QU Z B, SUN F, GAO J H, et al. A new insight into the role of coal adsorbed water in low-temperature oxidation: Enhanced ·OH radical generation [J]. Combustion and Flame, 2019, 208: 27-36.