

文章编号: 0253-2409(2016)10-1153-07

## 吸湿预氧化对提质褐煤自燃倾向性的影响

刘丽华<sup>1,2</sup>, 初 茉<sup>1,\*</sup>, 党彤彤<sup>1</sup>, 曲 洋<sup>1</sup>, 孙任晖<sup>3</sup>, 畅志兵<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083;

2. 河南城建学院 材料与化工学院, 河南 平顶山 467000;

3. 北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209)

**摘要:** 为探究提质褐煤露天储存仍易自燃的规律和机制, 选用自燃倾向性测定装置测定交叉点温度(CPT)等参数求得FCC, 判定105–900 °C提质褐煤在空气中吸湿预氧化前后的自燃倾向性变化; 采用红外光谱仪、氮吸附仪、微量热仪等测定了各样品的化学结构变化、孔结构及吸湿性差异。结果表明, 随提质温度的升高, 提质新鲜样的自燃倾向性降低, 但吸湿预氧化使200–500 °C提质煤的自燃倾向性比其新鲜样显著增加, 甚至接近原煤。预氧化增加了表面氧元素含量和氧化活性基团数量; 脂肪侧链、含氧官能团和(提质后产生的)新自由基等氧化活性基团的存在及比表面积增大, 共同强化了提质样品的预氧化和自燃。吸湿不仅产生润湿热进一步加深预氧化, 而且吸湿程度越大的提质样品, 其自燃倾向性增强越显著。

**关键词:** 热提质; 自燃倾向性; 吸湿; 预氧化; 润湿热

中图分类号: TQ534

文献标识码: A

## Effect of moisture adsorption and air pre-oxidation on spontaneous combustion liability of upgraded lignite

LIU Li-hua<sup>1,2</sup>, CHU Mo<sup>1,\*</sup>, DANG Tong-tong<sup>1</sup>, QU Yang<sup>1</sup>, SUN Ren-hui<sup>3</sup>, CHANG Zhi-bing<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering,

China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. School of Chemical and Material Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467000, China;

3. National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102209, China)

**Abstract:** The effect of moisture adsorption and air pre-oxidation on the spontaneous combustion liability of lignite upgraded was investigated for the purposes of obtaining the characteristics and mechanism of the spontaneous combustion liability during storage outside. By a testing apparatus for spontaneous combustion liability, the crossing-point temperature (CPT) for calculating the aggregative indicator FCC was measured for the fresh samples upgraded at the temperature ranging from 105 °C to 900 °C and for the upgraded samples suffering moisture adsorption and pre-oxidation. The changes of chemical structure were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy and energy dispersive spectrometer, and the evolution of pore structure was identified by physical adsorption experiments, and the difference of wetting heat for moisture absorption was determined by the micro calorimeter. The results show that the spontaneous combustion liability of fresh upgraded lignite is reduced with increasing upgrading temperature. But the adsorbing moisture and pre-oxidation make the spontaneous combustion liability of samples upgraded at 200–500 °C increase obviously comparing with the corresponding fresh upgraded samples. Pre-oxidation can increase the elemental oxygen content and the amount of oxidation active groups on the surface of samples. The oxidation active groups of aliphatic side chains, oxygen-containing functional groups, new free radicals from upgrading process, and the increase of specific surface area after deep upgrading all intensify the pre-oxidation and spontaneous combustion of the upgraded samples. The heat of wetting from adsorbing moisture not only further deepens the pre-oxidation, but also enhances the spontaneous combustion liability remarkably for the upgraded samples adsorbing more moisture.

**Key words:** thermal upgrading; spontaneous combustion liability; moisture adsorption; air pre-oxidation; heat of wetting

褐煤含水量大、氧化活性高、易风化及自燃<sup>[1]</sup>。高效利用褐煤的基础是对褐煤进行热提质, 以降低

水分及自燃倾向, 提高热值, 满足其安全储存及作为煤基化工原料煤的要求<sup>[2]</sup>。但多种提质工艺(如大

Received: 2016-03-28; Revised: 2016-06-15.

\* Corresponding author. Tel: 010-62331863, E-mail: cm@cumtb.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (U1261101) and the Major State Basic Research Development Program of China (973 program, 2014CB744301).

国家自然科学基金(U1261101)和国家重点基础研究发展规划(973计划, 2014CB744301)项目资助

唐集团的 LCC 低阶煤提质工艺<sup>[3]</sup>、神华集团的 HPU 热压提质工艺、神华模块化固体热载体热解工艺<sup>[4]</sup>等)生产情况表明,不仅褐煤原煤易自燃,暴露于空气中的提质煤堆场仍存在局部自燃现象。该问题已成为影响提质褐煤储运、扩大利用地域的核心难点而亟待解决。目前,煤焦自燃问题的研究仍主要在不同变质程度的原煤<sup>[5]</sup>或干燥煤<sup>[6]</sup>的自燃特性考察,而对深度干燥/热解提质煤的自燃问题,以及不同提质温度的煤(暴露于空气中)发生吸湿预氧化后的自燃规律的研究报道极少。对预氧化煤的自燃问题,有研究对褐煤原煤外加了较高(90–200 °C)的预氧化温度或强氧化剂,探讨预氧化对自燃过程产气浓度、升温速率等自燃特性参数的改变<sup>[7,8]</sup>。这种预氧化处理与实际生产中煤焦在自然环境温和氧化条件下储存的吸湿预氧化不同;储存

环境中不同提质温度煤的预氧化程度及其对自燃倾向性的影响机制有待明确。

研究即采用订制的自燃倾向性测定装置探索宽温度区间提质褐煤的新鲜样、自然环境存放后的吸湿氧化样的自燃倾向性变化规律,并从物理化学结构/性质差异研究各提质温度对煤焦的自燃倾向性的影响,以及吸湿预氧化使各提质褐煤自燃倾向性发生不同变化的机制,为露天储存煤焦的自燃倾向等级预测、预防自燃技术的开发奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及设备

实验原料:选用典型蒙东褐煤为原料,煤样的工业分析及元素分析见表 1。原料为空气干燥基样品,粒径为 0.18–0.5 mm。

表 1 原煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of raw coal

| Sample  | Proximate analysis w/% |                |                  |                          | Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$ |       |      |      |       |
|---------|------------------------|----------------|------------------|--------------------------|---------------------------------------|-------|------|------|-------|
|         | $M_{\text{ad}}$        | $A_{\text{d}}$ | $V_{\text{daf}}$ | $\text{FC}_{\text{daf}}$ | N                                     | C     | S    | H    | O*    |
| Lignite | 24.24                  | 13.23          | 46.81            | 53.19                    | 1.22                                  | 71.20 | 0.40 | 6.54 | 20.64 |

\*: by difference

实验设备:SK-G05123K 固定床管式炉(天津中环)、自燃倾向性测定装置(依据 AQT 1068-2008 订制)、干燥箱、电子天平、流量传感器。

测试设备:Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型);扫描电子显微镜(SEM, 日立 SU8020)、X 射线能谱仪(EDS, 牛津 X-maxN);全自动物理化学吸附仪(Micromeritics ASAP 2020);C80 微量热仪(Setaram);气相色谱(GC, 北分天普 SP-2000)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品制备

在氮气保护(200 mL/min)下,采用管式炉进行褐煤的热提质实验。在 105–900 °C 每隔 100 °C 设一个提质温度,并保温 90 min。热解气体产物经冰水浴冷凝取得焦油后排出系统。各温度下的提质固体产物即为新鲜样(下称: $S_{\text{B}}$ ; $S_{\text{B}}-105$  即为 105 °C 提质的新鲜样,依此类推)。

将新鲜样在室温(23–25 °C, 35%–65% RH)中存放 30 d,获得自然吸湿氧化样(下称: $S_{\text{A}}$ )。为消除存放时不同空气湿度造成的含水量不同,自燃测定前,将各吸湿氧化样按中国国标 GB474—1996 进行空气干燥。样品的工业分析见表 2。

表 2 提质样品的工业分析

Table 2 Proximate analysis of upgraded samples

| Upgrading temperature $t/^\circ\text{C}$ | $S_{\text{B}}$ w/% |                |                  |                          | $S_{\text{A}}$ w/% |
|--|--------------------|----------------|------------------|--------------------------|--------------------|
|  | $M_{\text{d}}$     | $A_{\text{d}}$ | $V_{\text{daf}}$ | $\text{FC}_{\text{daf}}$ | $M_{\text{d}}$     |
| 25*                                      | —                  | —              | —                | —                        | 6.80               |
| 105                                      | 5.49               | 12.86          | 46.88            | 53.12                    | 5.53               |
| 200                                      | 1.15               | 13.01          | 46.10            | 53.90                    | 3.09               |
| 300                                      | 1.07               | 13.69          | 43.69            | 56.31                    | 2.66               |
| 400                                      | 0.48               | 15.87          | 32.07            | 67.93                    | 2.74               |
| 500                                      | 0.76               | 17.18          | 21.67            | 78.33                    | 2.51               |
| 600                                      | 0.44               | 18.74          | 12.77            | 87.23                    | 1.11               |
| 700                                      | 0.32               | 19.50          | 6.81             | 93.19                    | 0.72               |
| 800                                      | 0.37               | 20.21          | 4.62             | 95.38                    | 0.51               |
| 900                                      | 0.26               | 20.77          | 3.44             | 96.56                    | 0.31               |

\* raw coal is regarded as the sample at 25 °C

#### 1.2.2 自燃倾向性测定实验

为规避单一自燃倾向性判定指标的应用缺陷<sup>[9,10]</sup>,利用复合指标 FCC 对褐煤的自燃倾向性进行判定<sup>[11]</sup>。FCC 的数值在 0–5,样品的自燃倾向性低;在 5–10 时,自燃倾向性中等;大于 10,自燃倾向性高<sup>[12]</sup>。其计算式如下:

$$\text{FCC} = \frac{\text{HR}}{\text{CPT}} \times 1000 \quad (1)$$

式中,CPT 为交叉点温度;HR 为自热升温速率

( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $\text{HR} = (t_{+10} - t_{-10})/20$ ,  $t_{+10}$  和  $t_{-10}$  分别为样品在达到 CPT 之后 10 min、之前 10 min 的温度。

CPT 和 HR 等参数由自燃倾向性测定装置测得(流程示意图见图 1), 样品罐(内装  $(50 \pm 0.5)$  g 样品)被放入加热炉装置中, 下端通入  $8 \text{ mL}/\text{min}$  的干空气。样品温度达到  $35^{\circ}\text{C}$  后, 以  $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  进行程序升温; 达到  $70^{\circ}\text{C}$  时, 调节干空气流量为  $96 \text{ mL}/\text{min}$ 。数据采集系统实时监测温度变化, 样品温度超出炉温时, 记录 CPT, 继续升温 10 min 后, 计算 HR。

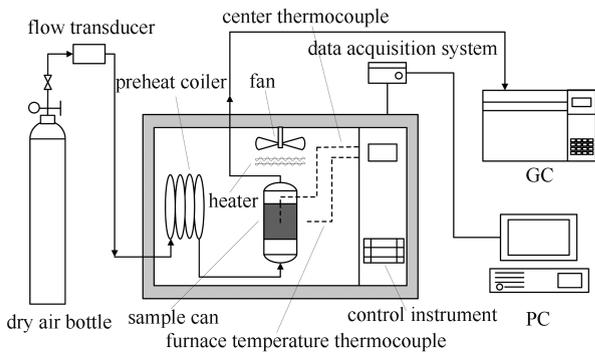


图 1 自燃倾向性测定的实验装置示意图  
Figure 1 Schematic diagram of measuring instrument of spontaneous combustion liability

### 1.2.3 样品的结构及性质测试

提质样品在吸湿预氧化前后的化学结构变化: 经真空干燥预处理后样品采用红外光谱仪测试其化学结构, 并采用差谱分析技术以识别内部结构的微小变化<sup>[13,14]</sup>; 采用扫描电子显微镜和能谱仪测试表面氧元素分布和 C、O、Si、Al 等主要元素组成, 将各元素含量经归一化处理获得氧元素的含量。

提质新鲜样的孔结构和吸湿性: 采用氮吸附法, 样品经脱气预处理后, 在全自动物理吸附仪中测定, 根据吸附-脱附曲线, 由 BET 方程计算比表面积; 吸湿性利用微量热仪, 在  $25^{\circ}\text{C}$  环境中, 向  $500 \text{ mg}$  样品注入  $2.5 \text{ mL}$  蒸馏水, 测定其润湿热。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度提质褐煤经吸湿预氧化后的自燃倾向性变化

各提质褐煤的吸湿氧化样及其新鲜样的 FCC 变化规律见图 2。由图 2 可知, 褐煤原煤的自燃倾向性较高, 其 FCC 为  $11.1 \text{ min}^{-1}$  ( $>10 \text{ min}^{-1}$ );  $105^{\circ}\text{C}$  的提质属于预干燥过程, 仅将水分脱除, 结构未发生变化,  $S_A-105$  与  $S_B-105$  的 FCC 均接近原煤, 分别为  $11.3$  和  $11.2 \text{ min}^{-1}$ , 易自燃。提质温度从  $200^{\circ}\text{C}$  增

加到  $300^{\circ}\text{C}$ , FCC 由  $S_A-200$  的  $10.8 \text{ min}^{-1}$  降至  $S_A-300$  的  $9.6 \text{ min}^{-1}$ , 但均高于  $S_B-200$  ( $7.9 \text{ min}^{-1}$ ) 和  $S_B-300$  ( $7.0 \text{ min}^{-1}$ ), 说明吸湿预氧化提高了提质褐煤的自燃倾向性。经  $400^{\circ}\text{C}$  提质发生轻度热解, FCC 增加至  $S_A-400$  的  $11.2 \text{ min}^{-1}$ , 与原煤一样易自燃; 且比  $S_B-400$  高  $3.3 \text{ min}^{-1}$ , 说明吸湿预氧化使  $400^{\circ}\text{C}$  提质褐煤的自燃倾向性增幅较大。提质温度升高至  $500^{\circ}\text{C}$ , 褐煤进入充分热解阶段, FCC 降至  $S_A-500$  的  $9.5 \text{ min}^{-1}$ , 但仍高于  $S_B-500$  的 FCC ( $7.1 \text{ min}^{-1}$ )。  $600^{\circ}\text{C}$  提质后,  $S_A$  与  $S_B$  的 FCC 均接近不易自燃的临界点 ( $5 \text{ min}^{-1}$ ); 温度高于  $700^{\circ}\text{C}$  后  $S_A$  与  $S_B$  的 FCC 值接近且均低于  $5 \text{ min}^{-1}$ , 不易自燃。

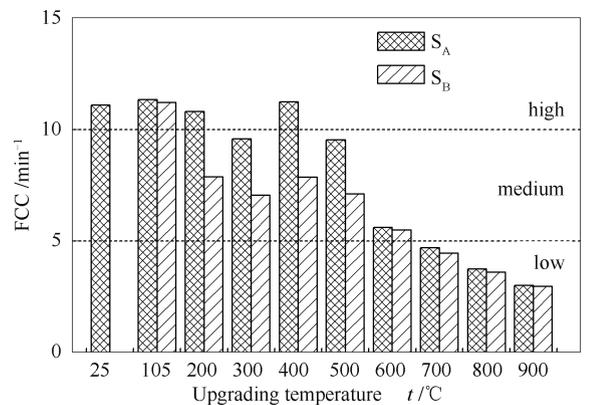


图 2 提质褐煤在吸湿预氧化后的自燃倾向性(由 FCC 指标判定)变化

Figure 2 Change of liability of spontaneous combustion for upgraded samples  
S<sub>A</sub>: moisture adsorption and pre-oxidation samples; S<sub>B</sub>: fresh samples  
High: be prone to spontaneous combustion;  
Medium: spontaneous combustion;  
Low: be difficult of spontaneous combustion

提质温度升高, 褐煤自燃倾向性降低, 这与张锦萍等<sup>[15]</sup>的研究结果一致。但提质煤储存后, 低温提质煤的自燃倾向性增加, 高温提质煤的自燃倾向性不变。这是由于储存期间经历了不同程度的吸湿和预氧化。

### 2.2 预氧化对自燃倾向性的影响机制

不同提质褐煤在空气中吸湿、吸氧后, 微观上首先表现为其表面氧化程度不同。各 S<sub>A</sub> 及其 S<sub>B</sub> 的氧元素含量及分布见图 3。S<sub>A</sub>-105 的氧元素在表面分布密度大, 含量为 27.29%, 较 S<sub>B</sub>-105 增加 4.27%, 是低温提质煤在空气中暴露发生了预氧化。S<sub>A</sub>-400 和 S<sub>B</sub>-400 的表面氧元素含量均较  $105^{\circ}\text{C}$  提质样降低, 分布密度降低, 显然热提质使部分含氧结构开

始分解;但  $S_A$ -400 的氧元素含量(19.71%) 高于  $S_B$ -400(14.56%), 说明该提质温度的产物与空气接触, 亦可发生明显的预氧化作用。提质温度升高, 褐煤发生裂解反应, 表面产生新自由基<sup>[16,17]</sup>, 在存储过程中与氧气反应形成了过氧化物<sup>[18]</sup>, 增加了  $S_A$ -400 的氧含量。过氧化物在自燃升温时极易分

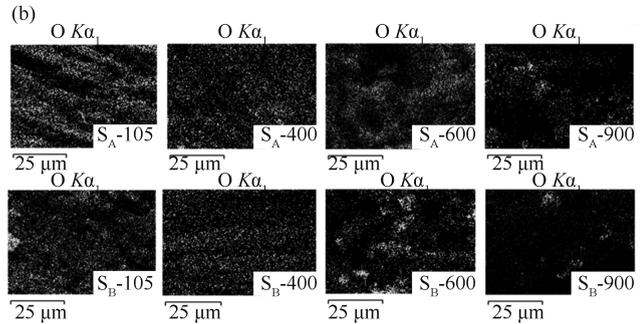
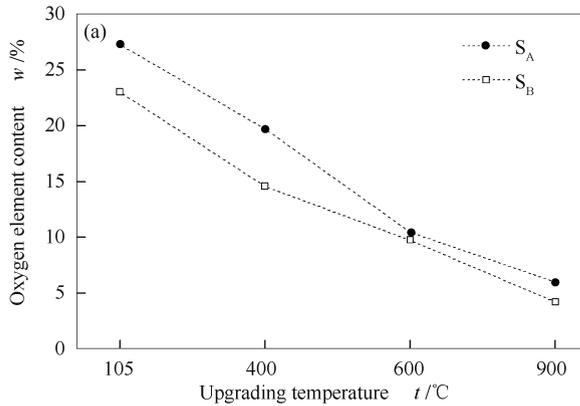


图3 表面氧元素含量(a)及分布(b)

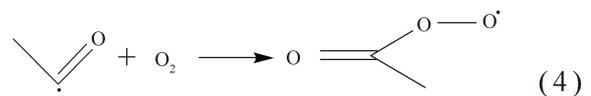
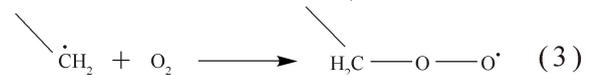
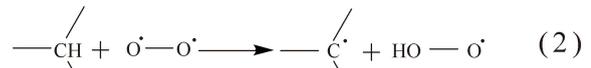
Figure 3 Normalization content (a) and distribution (b) of elemental oxygen on sample surface from EDS spectrum

样品氧元素的变化与官能团的变化密切相关。煤焦中的侧链结构单元和含氧官能团等可吸附氧气发生煤氧复合反应, 诱发氧化放热而自燃<sup>[18]</sup>, 因此, 官能团的变化是决定褐煤煤焦自燃特性的重要因素之一。各典型温度下  $S_A$  和  $S_B$  的红外光谱吸收曲线及其差谱见图4。由图4(a)可知, 原煤中, 羟基( $3430\text{ cm}^{-1}$ 附近)、脂肪侧链( $2920\text{ cm}^{-1}$ 附近)叠加形成突出的大宽峰, 被强峰覆盖的羧基( $2350\text{--}2650\text{ cm}^{-1}$ )吸收峰, 羰基( $1720\text{ cm}^{-1}$ )及芳香环  $C=C$ ( $1595\text{ cm}^{-1}$ 附近)的交叠吸收峰, 酚醇醚酯的  $C-O$  或  $C-O-C$ ( $1100\text{ cm}^{-1}$ )吸收峰均较强, 说明褐煤脂肪侧链和含氧官能团较丰富。 $S_B$ -105 和原煤一样各个基团吸收峰仍较强, 说明在该低温脱水阶段官能团未发生显著分解。而差谱图显示,  $S_A$ -105 的脂肪族甲基/亚甲基反对称伸缩振动峰、羧基吸收峰、 $C=C$  伸缩振动峰, 酚醇醚酯氧键吸收峰均明显减弱。说明经预氧化部分脂肪侧链和含氧官能团脱落断裂, 新的自由基暴露使得氧化活性增加, 但对此提质温度样品原本极其丰富的活性基团而言, 变化不够显著,  $S_A$ -105 和  $S_B$ -105 的氧化活性基团量仍接近, 自燃倾向性基本一致。

由图4(b)可知, 与原煤相比,  $S_A$ -400 和  $S_B$ -400 的羟基、脂肪侧链和羧基吸收峰均变弱, 意味着热解开始, 部分脂肪侧链和含氧官能团脱落; 羰基及稠环  $C=C$  的交叠吸收峰降低, 说明经  $400\text{ °C}$  提质,

成为  $S_A$ -400 比  $S_B$ -400 的 FCC 值更高的原因之一。但  $600$ 、 $900\text{ °C}$  热解后,  $S_A$  和  $S_B$  的氧元素含量继续降低, 分布密度减小, 因缩聚反应加剧而性质稳定, 几乎不受预氧化作用影响,  $S_A$  表面氧元素含量仅高于  $S_B$  约  $1\%$ 。

褐煤大分子结构中羰基分解, 相当比例的发育不完善的环簇结构打开。热分解形成新链段和环簇打开端链<sup>[19]</sup>, 产生新自由基, 比原来的苯环结构更易受氧气攻击, 并且提质后尚剩余相当数量的脂肪侧链、含氧官能团, 仍易被氧化<sup>[20]</sup>。这也正是与  $S_A$ -300/ $S_B$ -300 相比,  $S_A$ -400/ $S_B$ -400 的自燃倾向性增加的原因之一。而差谱显示,  $S_A$ -400 的脂肪侧链吸收峰比  $S_B$ -400 强度减弱, 碳氧单键吸收峰明显增强, 可能是预氧化过程发生了某些基元氧化反应<sup>[18]</sup>(式(2)-式(4)):



低温下这些预氧化反应形成桥键类基团等活性自由基, 一定程度上利于强化样品的自燃<sup>[21]</sup>, 是  $S_A$ -400 自燃倾向性较其新鲜样  $S_B$ -400 增加的原因之一。

对  $600\text{--}900\text{ °C}$  高温提质后的褐煤(见图4(c)、图4(d)),  $S_A$  与  $S_B$  的吸收峰变化基本一致, 差谱图显示仅  $S_A$ -600 的碳氧单键吸收峰强度比  $S_B$ -600 微弱增加。但同时峰型变窄变尖, 这是由于高温提

质后甲基和亚甲基等脱除,基团种类减少,使临近肩峰减弱。对比原煤,高温提质使官能团大量分解,羟基吸收峰明显减弱,羧基的大宽峰趋于平缓,羰基吸收峰几乎消失,芳香环吸收峰仍较突出,碳氧单键吸

收峰强度明显降低;说明羟/羧/羰基逐步脱除,缩聚使芳环比重增大。氧化活性吸附位减少,该提质阶段的半焦既不易被预氧化,也不易自燃。

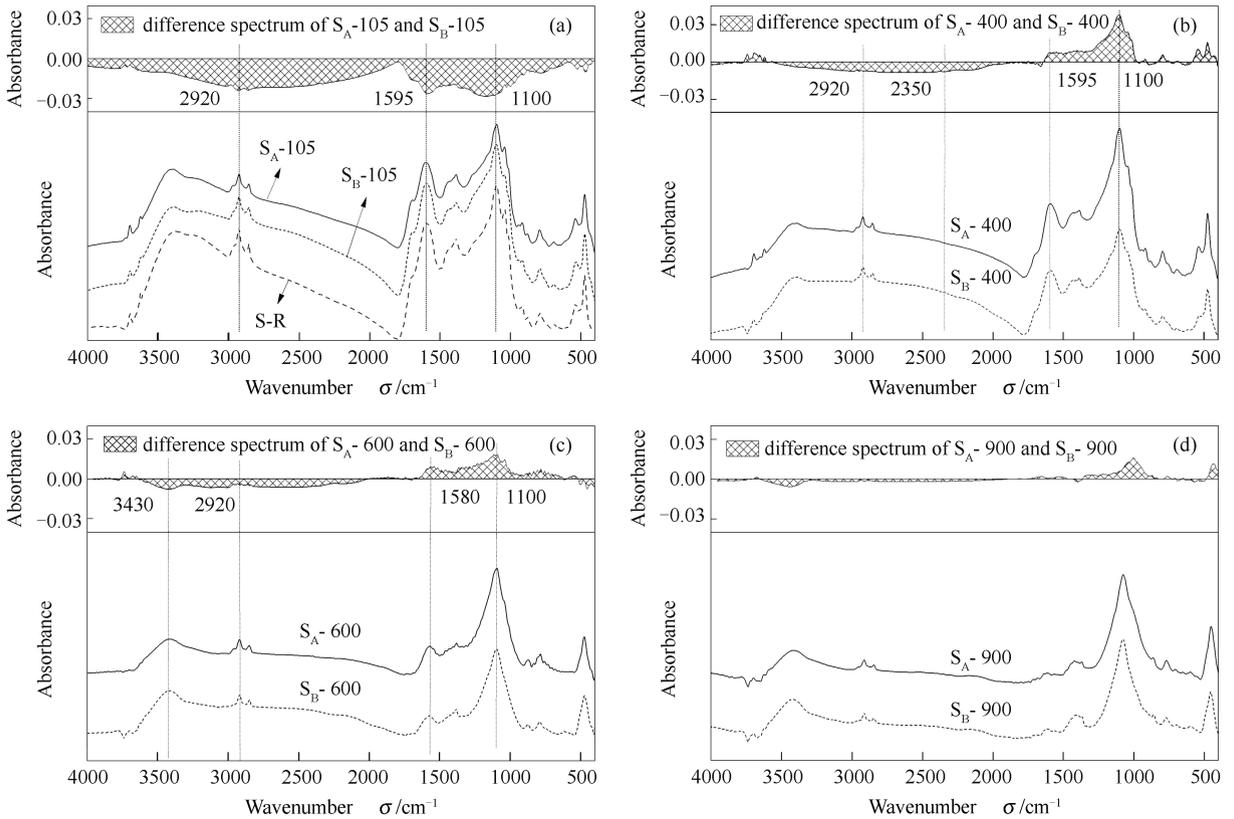


图 4 吸湿氧化样(S<sub>A</sub>)和新鲜样(S<sub>B</sub>)的 FT-IR 谱图/差谱图  
Figure 4 FT-IR and difference spectra of samples

根据以上分析,低温提质褐煤在空气中发生预氧化,表面元素含量增加,羧基和侧链等被氧化为碳氧单键等桥键基团,活性自由基数量增加,进而提高自燃倾向性。

### 2.3 孔结构差异对预氧化和自燃的影响

与空气中吸湿、吸氧/自燃关系密切的孔结构特征是比表面积<sup>[22]</sup>,提质煤新鲜样的比表面积对 FCC 的影响见图 5。提质改变褐煤孔结构的核心原因在于水汽行为及挥发分析出<sup>[23]</sup>,105–300 °C 的干燥提质褐煤,大量水分脱除逐渐使孔塌陷,比表面积不断变小。到 400 °C 经历脱水、脱羧后,开始释放热解气,产生新孔,比表面积增大到 10.144 m<sup>2</sup>/g。随提质温度升高,焦油及煤气大量析出,使比表面积不断增大,900 °C 提质煤的比表面积已增至 188.83 m<sup>2</sup>/g。

提质褐煤的孔隙发展和比表面积增大,既可加强与空气中氧的结合,促进预氧化;更利于自燃过程

的吸氧,且更多氧气填充孔隙内,气体导热系数低,利于热量聚集,促进氧化反应进行,提高自燃倾向性。因此,105–400 °C 提质褐煤,FCC 值随比表面积的变化而先减小后增大。

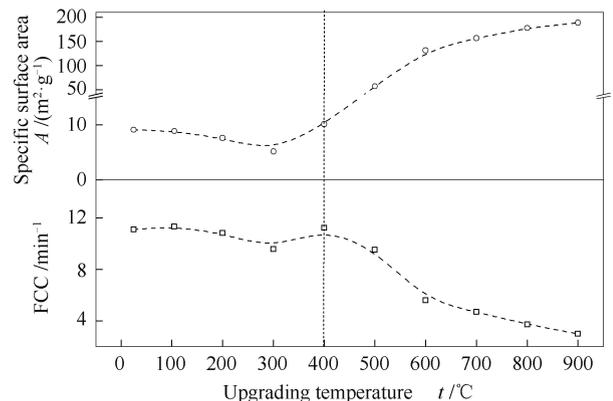


图 5 提质样品的比表面积对 FCC 的影响  
Figure 5 Effect of specific surface area of upgraded samples on FCC

但经 500–900 °C 提质后,样品的 FCC 值并未随比表面积的增大而增多,原因在于尽管可以填充更多氧气,但经图 4 的分析可知,高温热解后氧化活性基团基本脱除完全,与氧结合的能力不足。因此,仅在脂肪侧链、含氧官能团和(提质后生成的)新自由基等氧化活性基团大量存在的情况下,孔结构的扩展与其共同强化预氧化以及自燃过程的氧化反应。

## 2.4 吸湿对自燃倾向性的影响机制

### 2.4.1 间接影响

低阶煤吸湿放热,不仅是被普遍认为易聚集热量、诱发自燃的因素之一;同时也是促进提质煤预氧化进而影响自燃的间接因素。吸湿产生不同润湿热,可模拟不同提质褐煤新鲜样在储存时吸附空气中水分放热的情况。不同提质褐煤新鲜样的润湿热测定结果见图 6。由图 6 可知,105 和 400 °C 提质样的润湿热相对较高, $S_B$ -105 因内部仍剩余一定量水分(约 6%),使其进一步润湿的放热量低于  $S_B$ -400 (63 J/g)。常温下,提质煤多以物理吸附形式吸附氧气,而经吸湿作用,表面亲水性基团与水分子靠氢键连接,此作用力大于水分子之间的作用力而放热;吸湿释放润湿热越多,煤焦升温越多,甚至可将样品温度提高几度至几十度<sup>[24]</sup>。样品中活性基团较多时,升温会促进煤焦和氧气进行化学吸附并形成过氧络合物,这些不稳定的中间体经过累积,容易在环境影响下发生氧化<sup>[18]</sup>。因此,吸湿可间接强化预氧化。

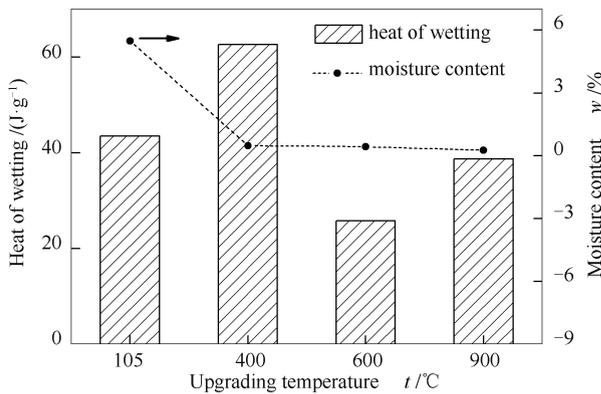


图 6 不同提质温度新鲜样的润湿热和其水含量的关系

Figure 6 Relationship between the heat of wetting and the moisture content of fresh sample upgraded at different temperatures

提质温度升高,亲水官能团急剧减少,析出焦油覆盖内表面,样品疏水性增强,润湿效应小,600 °C 提质样品的润湿热仅有 26 J/g。 $S_B$ -900 的比表面积很大,可物理吸附水分子/水汽凝结放出较多热,

但明显比  $S_B$ -400 低 24 J/g;对于性质稳定的  $S_B$ -900,这些热量难以使其预氧化。因此,105–400 °C 提质褐煤的润湿效应更显著,吸湿可强化其预氧化,增加自燃概率。

### 2.4.2 直接影响

各提质褐煤在空气中吸湿的水分可直接对自燃产生催化作用,使吸湿预氧化样品的自燃倾向性比新鲜样增加。图 7 为水含量的增加对 FCC 的影响。由图 7 可知, $S_A$  比  $S_B$  的水含量增加,与其 FCC 的增加趋势一致。与 200、300、400 °C 提质的  $S_B$  相比,相应  $S_A$  的水含量增加越多,FCC 增加越多; $S_A$ -400 比  $S_B$ -400 水含量增加最多(2.3%),其 FCC 增加多达  $3.4 \text{ min}^{-1}$ 。说明吸湿导致的水含量轻微增加,即可对 200–400 °C 提质褐煤的自燃产生促进作用。而经 105、600–900 °C 提质的  $S_A$  和  $S_B$  水含量几乎没有增加,FCC 也基本不变。

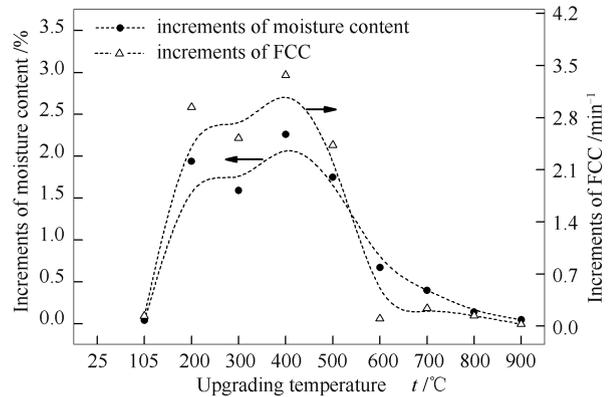


图 7 水含量的增加对 FCC 的影响

Figure 7 Effect of the increasing of moisture content on FCC

## 3 结论

随着热提质温度的升高,提质褐煤新鲜样的自燃倾向性降低。但吸湿预氧化使 200–500 °C 提质煤的自燃倾向性(较其提质新鲜样)显著增加,400 °C 提质后的吸湿氧化样,自燃倾向性接近原煤;600–900 °C 提质褐煤稳定,自燃倾向性不变。

提质和吸湿预氧化导致褐煤物理化学结构变化是自燃倾向性改变的本质原因。105–500 °C 提质褐煤新鲜样在空气中发生预氧化,表面氧元素含量及内部氧化活性基团数量增加;脂肪侧链、含氧官能团和(提质后生成的)新自由基等氧化活性基团的存在,与比表面积的增大,共同促进了样品的预氧化和自燃。吸湿产生的润湿热有助于强化预氧化而间接影响自燃;吸湿程度越大的提质样品,自燃倾向性的增强越显著。

## 参考文献

- [1] ZHAO H, YU J L, LIU J S, TAHMASEBI A. Experimental study on the self-heating characteristics of Indonesian lignite during low temperature oxidation[J]. *Fuel*, 2015, **150**: 55–63.
- [2] 刘鹏, 周扬, 鲁锡兰, 王岚岚, 潘铁英, 张德祥. 先锋褐煤在水热处理过程中的结构演绎[J]. *燃料化学学报*, 2016, **44**(2): 129–137. (LIU Peng, ZHOU Yang, LU Xi-lan, WANG Lan-lan, PAN Tie-ying, ZHANG De-xiang. Structural evolution of Xianfeng lignite during hydrothermal treatment [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2016, **44**(2): 129–137.)
- [3] 郭彩应. 一种活性煤焦的钝化工艺和钝化系统: 中国, 20091003089. 6[P]. 2010-07-21. (GUO Cai-ying. Passivation process and passivation system of active coke: CN, 20091003089. 6[P]. 2010-07-21.)
- [4] 赵旭, 谭永鹏, 詹仲福, 高妍. 一种褐煤干燥成型煤或半焦钝化精制的新工艺: 中国, 201310129039. 9[P]. 2014-10-15. (ZHAO Xu, TAN Yong-peng, ZHAN Zhong-fu, GAO Yan. New technology for passivation refining of dried formed coal or semi coke of lignite: CN, 201310129039. 9[P]. 2014-10-15.)
- [5] NIMAJE D S, TRIPATHY D P. Characterization of some Indian coals to assess their liability to spontaneous combustion[J]. *Fuel*, 2016, **163**: 139–147.)
- [6] FEI Y, AZIZ A A, NASIR S, JACKSON W R, MARSHALL M, HULSTON J, CHAFFEE A L. The spontaneous combustion behavior of some low rank coals and a range of dried products[J]. *Fuel*, 2009, **88**(9): 1650–1655.
- [7] 邓军, 赵婧昱, 张妮妮, 吴慷, 张丹丹, 赵萌焯. 陕西侏罗纪煤二次氧化自燃特性试验研究[J]. *中国安全科学学报*, 2014, **24**(1): 34–40. (DENG Jun, ZHAO Jing-yu, ZHANG Yan-ni, WU Kang, ZHANG Dan-dan, ZHAO Meng-ye. Experimental study on spontaneous combustion characteristics of secondary oxidation of Jurassic coal[J]. *Chin Saf Sci J*, 2014, **24**(1): 34–40.)
- [8] 张辛亥, 李青蔚. 预氧化煤自燃特性试验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2014, **42**(11): 37–40. (ZHANG Xin-hai, LI Qing-wei. Experiment study on spontaneous combustion characteristics of pre-oxidized coal[J]. *Coal Sci Technol*, 2014, **42**(11): 37–40.)
- [9] 胡争国, 仲晓星, 王德明, 戚绪尧, 顾俊杰, 胡朝仕. 煤自燃倾向性鉴定方法不合理性分析[J]. *煤炭科学技术*, 2008, **36**(8): 49–52. (HU Zheng-guo, ZHONG Xiao-xing, WANG De-ming, QI Xu-yao, GU Jun-jie, HU Chao-shi. Analysis on the irrationality of evaluation method for coal spontaneous combustion tendency[J]. *Coal Sci Technol*, 2008, **36**(8): 49–52.)
- [10] 王海晖. 煤自燃倾向性测试方法综述[J]. *安全与环境学报*, 2009, **9**(2): 132–137. (WANG Hai-hui. Test methods for assessing susceptibility of coals to spontaneous combustion: A literature review[J]. *J Saf Environ*, 2009, **9**(2): 132–137.)
- [11] OGUNSOLA O I, MIKULA R J. A study of spontaneous combustion characteristics of Nigerian coals[J]. *Fuel*, 1991, **70**(2): 258–261.
- [12] 王寅, 王海晖. 基于交叉点温度法煤自燃倾向性评定指标的物理内涵[J]. *煤炭学报*, 2015, **40**(2): 377–382. (WANG Yin, WANG Hai-hui. Physical nature of the indexes for ranking self-heating tendency of coal based on the conventional crossing point temperature technique[J]. *J Chin Coal Soc*, 2015, **40**(2): 377–382.)
- [13] 赵毅. 傅里叶变换显微红外光谱对多孔菌类植物吸湿性的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015. (ZHAO Yi. In-situ Micro-FTIR spectroscopic observation on the hydration process of polyporaceae fungi[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.)
- [14] KORKMAZ F, KOSTER S, YILDIZÖ, MANTELE W. In situ opening/closing of OmpG from *E. coli* and the splitting of  $\beta$ -sheet signals in ATR-FTIR spectroscopy[J]. *Spectrochim Acta, Part A*, 2012, **91**: 395–401.
- [15] 张锦萍, 李冬, 张成, 邱永琪, 殷立宝, 徐齐胜, 陈刚. 低温热提质褐煤的理化结构演化及燃烧特性[J]. *煤炭学报*, 2015, **40**(3): 671–677. (ZHANG Jin-ping, LI Dong, ZHANG Cheng, QIU Yong-qi, YIN Li-bao, XU Qi-sheng, CHEN Gang. Physical/chemical structure evolution and combustion characteristics of mild thermally upgraded lignite[J]. *J Chin Coal Soc*, 2015, **40**(3): 671–677.)
- [16] 吴爱坪, 潘铁英, 史新梅, 周丽芳, 刘瑞民, 张德祥, 高晋生. 中低阶煤热解过程中自由基的研究[J]. *煤炭转化*, 2012, **35**(2): 1–5. (WU Ai-ping, PAN Tie-ying, SHI Xin-mei, ZHOU Li-fang, LIU Rui-min, ZHANG De-xiang, GAO Jin-sheng. Study on free radicals in low rank coal pyrolysis process[J]. *Coal Convers*, 2012, **35**(2): 1–5.)
- [17] 余振杰. 中低阶煤热解及热解煤焦油的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013. (YU Zhen-jie. Study on low-rank coal pyrolysis and characterization of coal tar[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.)
- [18] 王德明. 煤氧化动力学理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012, 13–25, 184–185, 216–223. (WANG De-ming. *The Coal Oxidation Dynamics: Theory and Application*[M]. Beijing: Science Press, 2012, 13–25, 184–185, 216–223.)
- [19] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002, 226–239. (XIE Ke-chang. *Coal Structure and Its Reactivity*[M]. Beijing: Science Press, 2002, 226–239.)
- [20] 刘仲田. 煤对氧分子的吸附机理研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2007. (LIU Zhong-Tian. Coal adsorption to oxygen molecules mechanism research[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2007.)
- [21] 张双全, 姜尧发, 秦志宏, 孟宪梁, 程相林. 成煤过程多样性与煤质变化规律[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2013, 196–201. (ZHANG Shuang-quan, JIANG YAO-fa, QIN Zhi-hong, CHENG Xiang-lin. *Diversity of Coal-Forming Process and Variation of Coal Quality*[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2013, 196–201.)
- [22] ZHANG J W, CHOI W, ITO T, TAKAHASHI K, FUJITA M. Modelling and parametric investigations on spontaneous heating in coal pile[J]. *Fuel*, 2016, **176**: 181–189.
- [23] 曲洋, 初莱, 丁力, 张慧慧, 王芳. 热提质过程中褐煤的碎裂特性[J]. *中国矿业大学学报*, 2014, **43**(3): 508–513. (QU Yang, CHU Mo, DING Li, ZHANG Hui-hui, WANG Fang. Fragmentation characteristic of lignite during heat upgrading[J]. *J China Univ Min Technol*, 2014, **43**(3): 508–513.)
- [24] CHRISTIE G B Y, MAINWARING D E. Oxidative and immersionsal heating on low rank coal surfaces[J]. *Fuel*, 1992, **71**(4): 443–447.