

量子化学方法在煤自燃机理方面的应用及进展

张卫¹, 臧立岩², 李靖¹

1. 山西能源学院地质与测绘工程系, 太原 030600

2. 煤炭工业太原设计研究院集团有限公司, 太原 030001

摘要 煤中自由基是诱发煤自燃的首要因素之一, 有效防止煤自燃的实质便是抑制煤中活性自由基对氧化反应的促进作用。系统地总结了煤中活性自由基——含氧自由基和脂肪族烷基在煤自燃过程中的反应, 并指出目前研究煤自燃机理的不足, 如煤分子模型类型单一, 且多仅考虑煤中含氧自由基的反应过程, 并未将含氧自由基、煤中缺陷和杂原子同时存在下的反应进行研究; 指出目前的研究多集中于CO₂、H₂O和CO的生成路径, 未对煤自燃产生的SO₂、H₂S等有毒气体进行很好的解释。从煤中活性自由基角度, 针对性分析了制备抗氧化剂的应用研究, 这是未来制备绿色高效阻燃剂的有效路径。提出了可从煤有机显微组分分子结构进行研究, 不同显微组分的理化性质各不相同, 因此, 查明不同煤中的显微组分至关重要, 特别是其内部活性自由基的类型。

关键词 煤自燃; 脂肪族侧链; 含氧官能团; 量子化学; 阻燃剂

据调查, 中国煤矿火灾中90%~94%是由煤自燃引起的^[1-2]。若不及时控制, 煤自燃不仅会造成资源、财产和生命的严重损失, 还会造成CO₂、SO₂等有害有毒气体的排放, 破坏生态环境, 阻碍经济发展^[3]。据估计, 煤自燃造成的直接经济损失每年高达数十亿美元^[4]。因此, 煤自燃的预防技术是煤炭安全开采领域的重点^[5]。煤自燃实质是由煤中化

学键断裂产生的活性自由基连锁反应释放大量热造成的^[6-7]。因此, 为研究煤自燃过程中活性基团的反应历程, 必须查明煤分子结构。煤中有机分子结构主要由C、H、O、N和S元素组成, 其中C占50%以上^[8]。煤有机质中的芳香环已被证明对煤中活性基团氧化活性的作用微乎其微^[9-10], 但煤中并五环形成的 π 共轭体系仍然能促进煤自燃的发生^[11]。

收稿日期: 2023-03-28; 修回日期: 2023-07-30

基金项目: 2021年度山西省高等学校教学改革创新项目(J2021805)

作者简介: 张卫, 讲师, 主要研究方向为矿产普查与勘探, 电子邮箱: 158576635@qq.com

引用格式: 张卫, 臧立岩, 李靖. 量子化学方法在煤自燃机理方面的应用及进展[J]. 科技导报, 2024, 42(4): 73-83; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2024.04.007

因此,引起煤中自燃反应的主要原因是含氧官能团和脂肪族侧链的作用^[12-13]。其中,含氧官能团如羟基(-OH),羰基(-C=O),羧基(-COOH),-CO-, -COO-和醛基(-CHO)等已被查明在煤自燃过程中起着重要作用^[14-18],并且脂肪族烃基也被证明能够影响煤自燃^[19]。煤有机分子结构中S原子通常以砷和亚砷的形式存在,N原子则以吡啶和吡咯的形式存在^[20]。S和N原子在煤自燃过程中的转换路径以及其对煤自燃的影响目前研究较少。此外,煤中芳香结构存在很多缺陷,尤其是低阶煤中存在的Stone-wales缺陷。虽然这些缺陷的存在已经被证明在煤自燃过程中有很小的氧化活性,但主要引起煤自燃的含氧官能团和脂肪族侧链与煤中缺陷组合对煤自燃的影响却未进行研究。煤自燃实质为煤分子中共价键断裂后与O₂发生的氧化作用,煤显微组分中惰质体疏松多孔的特性为煤自燃提供了良好的条件。Niekerk等^[21]已经构建出富惰质体煤分子模型,因此,可参考该模型查清惰质体分子结构中的活性位点,进而进行煤自燃的模拟研究。

受限于煤化学领域表征手段只能从宏观角度揭示煤化学反应机理,而分子层面对煤自燃的研究却很难实现,特别是低温下煤氧复合的过程和产物非常复杂,很难用单纯的化学反应推算出煤氧化过程及其伴随的热效应^[22]。量子化学(computational quantum chemistry)计算的出现为此提供了可能^[23-24],它不仅能从分子层面分析煤分子结构中的活性位点分布,而且能进行相关化学反应的热力学计算。量子化学计算方法已在微观层面确定了煤中可能发生自燃的活性部位、反应途径和热力学参数^[24]。然而,之前的研究多局限于煤有机分子结构的二维(2D)研究,未能体现煤3D立体结构的特点。基于目前量子理论和科学技术的飞速发展,对煤有机分子结构进行更加真实的模拟是能够实现的,因此,扩大煤有机分子结构的分子量是将来研究煤自燃机理的趋势。

本文主要对使用量子化学理论进行煤自燃机理方面研究进行分析,查明煤中不同活性基团,主要包括脂肪族侧链和含氧官能团;汇总了量子化学计算出的热力学参数焓值(ΔH)和活化能(ΔE)等

用于判断最可能发生的反应路径和稳定性等情况;阐述利用量子化学方法针对性地开发阻燃剂实例。基于量子化学理论研究,以期为煤自燃机理研究提供新的思路。

1 量子化学方法

量子化学计算方法是基于量子力学理论来分析化学等问题,可以阐述电子、原子和分子等粒子的波粒二象性状态,其主要包括从头算法(Ab initio)、密度泛函理论方法(DFT)和半经验近似计算方法等。从头算法局限于分子数目,半经验方法则不具有普适性,其选择具有针对性。选取合适的量子化学计算软件对煤自燃机理的研究至关重要,量子化学计算使煤自燃机制分析更加方便,并能将预测的结果能够用于实践。

量子化学的发展主要经历了价键理论、分子轨道理论和DFT。其中,DFT能使多电子的复杂问题转变为单电子问题,并且由于较高的计算精度和较低的计算耗时,已成为当前使用最广泛的方法之一,主要包括BLYP、B3LYP和B3PW91等方法。目前,量子化学计算软件主要有Gaussian、Dmol³、Cerius²和Multiwfn等,在煤自燃机理的研究中多采用Gaussian软件。Gaussian软件目前是化学研究领域使用最广泛,计算结果可靠性较高的一款量子化学计算软件^[25]。它可以准确地推导出煤中不同活性基团的反应途径,从微观尺度上揭示煤自燃时煤中活性基团之间的反应机理。此外,Gaussian软件还可以计算分子能量和结构、化学键及反应能量和热力学性质等各个方面的化学性质。然而,在计算过程中,不同参数与基组的选择可能是导致煤自燃机理存在争议的原因,特别是基组的选择。其中,6-31G(d,p)^[26]、6-31G(d)^[27]、6-31G^[28-29]和6-311G^[30]等常被选择(G表示高斯基组,d表示给重原子加d型基函数,p表示给轻原子(H和He,主要指H)加p型基函数)。因此,为保证计算结果之间的可比性,在进行煤自燃量子化学计算时参数的选择也至关重要。

2 量子化学在煤自燃(氧化)机理方面的研究现状

煤中活性基团能与 O_2 发生作用,进而导致煤自燃^[31]。毫无疑问,活性自由基在煤自发氧化过程中起着重要的作用,但只有煤中的某些活性点才参与反应,自由基也被分为短期活性自由基和稳定自由基^[32]。阻断自由基链式反应是防止煤自燃的重要手段^[33],但煤自发氧化过程中 O_2 具体吸附在哪类自由基上,以及不同自由基之间与 O_2 结合的活性如何,这些问题一直没有解决。为从微观角度解释这些问题,需要结合量子化学方法进行计算。

外力的作用会导致煤分子中共价键断裂,不饱和和自由基形成,包括碳中心自由基和含氧自由基等^[34]。随着氧化温度升高,自由基含量也增加,在同一温度下,反应时间越长,自由基含量也越高^[35]。在考虑一些局域化的反应时,常常可以采用一些较小的芳香类分子,甚至甲苯,联卞基苯等来代表煤结构^[36-37]。近几年,许多研究人员已经选择具有代表性的煤结构和煤中可能存在的自由基进行与 O_2 结合的DFT研究。石婷等^[38-39]和Shi等^[9]便采用DFT理论研究了煤的室温氧化机理,发现吸附 O_2 前后芳香环的电荷和键长并未发生明显变化,表明芳香环缩合程度对活性基团氧化活性的影响微乎其微。因此,通过只考虑一个芳香环连接的活性位点,将煤分子结构简化为几个小分子,有利于量子化学的计算。通过选取如下8种简单的苯基结构代表煤分子模型(图1^[9]),发现氧化的初始阶段, O_2 被煤分子活性基团吸附形成 $-COOH$ 和 $-OH$,并且根据 ΔE 将活性基团的活性顺序划分如下: $R7 > R3 > R8 > R6 > R1 > R2 > R4 > R5$ 。首次从理论上获得了煤活性基团的活泼型次序。同样,侯爽^[40]也选用了8种煤分子活性基团构型,其中只有A5与石婷^[38]选择不同,A5模型为 $Ar-CH_3$,发现煤分子中含氧官能团低温氧化步骤如下:煤表面分子中的活性结构与 O_2 相遇,先化学吸附,然后生成 H_2O 及分子断裂反应,最后生成 CO 和 CO_2 气体。从 ΔE 角度计算各个煤活性基团的活泼性次序为: $R4 > R5 > R3 > R2 > R6 > R8 > R9 > R1$ 。Xin等^[41]则是采用6

种不同煤分子模型,利用DFT和原位(situ)傅里叶变换红外光谱(FTIR)相结合查明 O_2 吸附的机制是激活位点周围电荷密度的改变和转移,其中,煤中 $-COOH$ 和 $-OH$ 中的 $-O-H$ 被认为是氧化学吸附的位点。

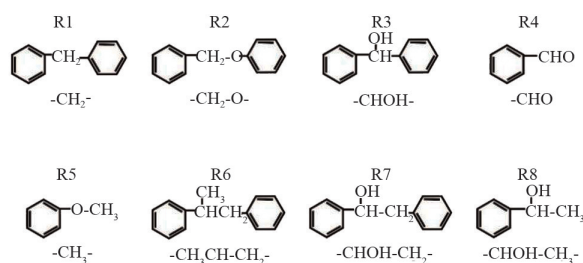


图1 煤分子模型

上述研究并未考虑煤中杂原子及缺陷等的存在。Zhang等^[32]选择8种融合的三环结构代表煤分子模型,分为以下几类:煤分子中碳中心和氧中心自由基;缺陷五元环和七元环;煤中季氮;半醌型含氧基团。通过利用单线态占据分子轨道(SOMOs)分析定性描述煤自由基吸附 O_2 之后的反应活性,并且结合 ΔH 和 ΔE 判断反应自发的可能性,发现芳香烃和烷基悬空键产生的自由基具有较高的热释放,极易与 O_2 反应,具有芳香氧 $C-O$ 键的自由基和奇数碳融合芳香环的自由基是活性最低的自由基,五元环和七元环以及氮原子的存在,均表现出较低的氧化活性,而半醌基团在转变为醌基团时,释放出的过氧羟基自由基($\cdot OOH$)可能在低阶煤中引发链式自由基反应。为进行完整且全面的煤中活性自由基分析,王德明等^[42]通过对比分析133种煤结构模型,构建煤自燃中可能的13种活性结构单元,综合考虑了自由基类官能团,芳香烃类结构单元和含 O 、 N 和 S 官能团结构单元,提出煤氧化动力学理论,得到煤中各基元反应的顺序(图2^[42])。其中,羟基自由基($\cdot OH$)、碳自由基($R\cdot$)和过氧化物($-O-O-$)是煤自燃链式循环反应中的关键连接基团。 $-OH$ 和脂肪族烃类自由基不断消耗煤的活性位点和 O_2 ,因此,可以通过控制和消除关键活性位点($\cdot OH$, $R\cdot$, $R-O-O-$)打破链式反应阻止煤自燃^[43]。其中, $-O-O-$ 的形成是煤自燃引发并快速反

应进行的关键。过氧自由基($\text{ROO}\cdot$)是煤低温氧化过程中最先生成的中间产物,能够攻击煤结构中的芳香结构和脂肪族结构直接或间接产生诸如 $\cdot\text{OOH}$ 、醛基自由基($\cdot\text{CHO}$)和 $\cdot\text{OH}$, $\text{ROO}\cdot$ 也可以直接从附近的脂肪族中提取H,生成 ROOH ;也可以通过基团内的氢转移生成氢过氧化物^[44],并且 ROOH 是形成 $\cdot\text{OH}$ 自由基的重要前体。煤中S也是影响自燃的主要因素之一^[45],其中硫醇的反应路径为: $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ 转变为 $\text{Ar}\cdot-\text{CH}_2$ 和 SO_2 和 $\cdot\text{CH}_3$ 。此外,研究表明煤中有机硫能够促进煤的氧化,其中砷和亚砷与 O_2 的相互作用强于其他有机硫或无硫^[46]。

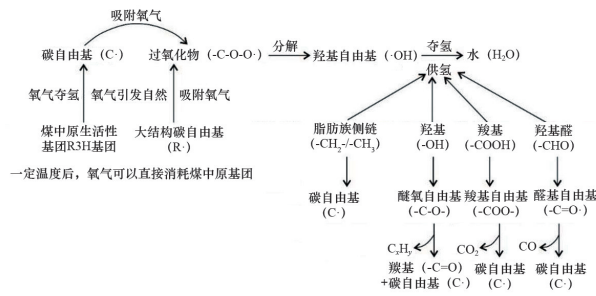


图2 煤自燃中化学反应

2.1 煤中含氧自由基对煤自燃作用的研究

2.1.1 羟基自由基

$\cdot\text{OH}$ 是煤氧化过程中活性最高、作用最强的自由基之一,它能氧化低能垒、高热释放的煤结构,为后续煤自燃起了重要的铺垫作用^[47]。 $\cdot\text{OH}$ 也是煤低温氧化过程中最重要的产物^[48],若能降低煤表面 $\cdot\text{OH}$ 数量,或改变其反应路径,使 $\cdot\text{OH}$ 反应转变为稳定的分子结构,便可切断链式反应,减少氧化反应的进行,从而减少煤自燃的倾向性。Qi等^[29]利用量子化学计算了羟基在煤自燃过程中的反应途径,以 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 为典型的结构单元。最高占据分子轨道(HOMO)分析表明羟基中的氢原子和 R_3-CH 是活性位点。羟基中的H原子直接被 O_2 提取, R_3-CH 中的H原子同样先由氧提取,形成 $\cdot\text{OOH}$,然后将H原子提取到 $-\text{OH}$ 中。 ΔH 和 ΔE 计算结果表明, $-\text{OH}$ 中的H原子被氧抽氢发生在中

温阶段(70~120℃),该反应为高温下存在的反应提供新的活性中心; R_3-CH 则发生在低温阶段(30~70℃),该反应过程中产生的脂肪族烃和含氧自由基为后续反应提供了活性结构。2种活性位点在煤的自燃发展中发挥着增强作用。李雪^[25]也研究了 $\cdot\text{OH}$ 在煤低温氧化链式反应中的作用,发现 $\cdot\text{OH}$ 能够与煤中碳氢化合物、醇类物质、醛基($-\text{CHO}$)官能团、 $-\text{COOH}$ 官能团反应,生成 H_2O 。其中, $\cdot\text{OH}$ 与碳氢化合物、羧基官能团在常温常压下就能发生。相比Qi等^[29]等的研究结果更加明确在低温和中温时各基团的贡献,30℃以下由碳氢化合物和羟基官能团分解为 H_2O 的反应占主导地位,70℃时由 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CHO}$ 官能团分解为 H_2O 的反应占主导地位。因此, $\cdot\text{OH}$ 是煤在低温氧化阶段最活跃的自由基之一,且数量大,是引起自由基循环链式反应的关键物质,使煤中的活性基团分解为活跃的自由基,并释放出大量热,促进煤自燃。同时, $-\text{OH}$ 的不同位置对反应途径和热力学参数也有影响。Zhu等^[26]以 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 分子构建5个不同位置有 $-\text{OH}$ 的煤分子模型(图3^[26])。静电势和前沿轨道分析表明,煤分子的活性位点是羟基中的H原子,结果表明5个不同羟基位置的煤分子反应顺序为:2-乙基苯酚>3-乙基苯酚>4-乙基苯酚> α -苯乙醇> β -苯乙醇。

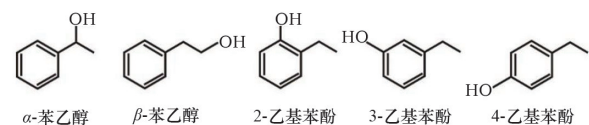


图3 不同位置羟基的煤分子模型

2.1.2 羧基自由基

$-\text{COOH}$ 是除无烟煤外大多数煤中主要的含氧基^[49]。Qi等^[49]以 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 作为含羧基分子煤,提出煤在自加热过程中 $-\text{COOH}$ 存在氧化途径和自反应途径2种形式(图4^[49])。通过电荷密度和前沿轨道分析,发现 $-\text{COOH}$ 中的H原子是活性位点。 $-\text{COOH}$ 的氧化过程为 O_2 夺取 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 中 $-\text{COOH}$ 上的H原子,生成 $-\text{COO}\cdot$,然后进行脱羧

酸反应,生成 CO_2 。其中, $\text{Ar-CH}_2\cdot$ 将成为煤表面与官能团或自由基后续反应的一个新的活性位点。 $-\text{COOH}$ 的自反应途径在没有 O_2 的参与下反应生成 $\text{Ar-CH}_2\text{-COO}\cdot$ 或 $\text{Ar-CH}_2\cdot$ 和 CO_2 。通过对4种基本反应的反应物、过渡态和产物的微观结构参数、内禀反应坐标(IRC)和反应动力学参数分析表明, $-\text{COOH}$ 的氧化过程和自反应过程发生在中温阶段($70\sim 120^\circ\text{C}$), $-\text{COOH}$ 的热解则超过 120°C 。

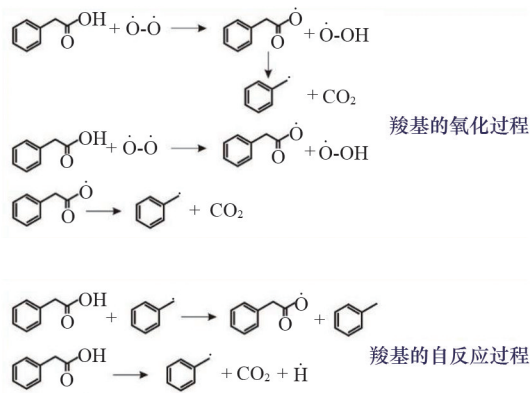


图4 煤中羧基的氧化途径和自反应途径

2.1.3 醛基自由基

相较于 $\cdot\text{OH}$ 与 O_2 反应的强活性,煤中 $-\text{CHO}$ 同样具有与 O_2 反应的能力,但与 $-\text{OH}$ 不同, $-\text{CHO}$ 会随着煤阶的增加,数量迅速减小甚至消失。Zhu等^[27]构建了具有 $-\text{CHO}$ 结构的煤分子模型,即 $\text{Ar-CH}_2\text{-CHO}$,并提出6种煤中醛基可能发生的反应路径(图5^[27]),分为氧化反应和2个自反应。氧化反应如图5中的(1)所示, $-\text{CHO}$ 中的H原子被氧直接

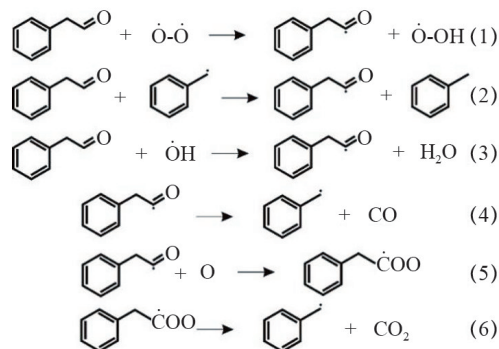


图5 含醛基的煤分子的反应路径

捕获,生成 $-\cdot\text{C=O}$ 和 $\cdot\text{OOH}$ 自由基;自反应如图5中的(2)(3)所示, $-\cdot\text{CH}_2$ 自由基与 $-\text{CHO}$ 中的H原子反应,生成 $-\cdot\text{C=O}$ 和脂肪族烃,图5中的(3)则是 $\cdot\text{OH}$ 自由基捕获了 $-\text{CHO}$ 中的H原子,生成 $-\cdot\text{C=O}$ 自由基和 H_2O 。上述反应生成的 $-\cdot\text{C=O}$ 又可以作为新的活性基团,进一步促进煤自燃。如图5中的(4)所示, $\text{Ar}\cdot\text{C=O}$ 可直接热解生成 $-\cdot\text{CH}_2$ 和 CO ;图5中的(5)是吸附空气中的O原子生成 $-\text{COO}\cdot$ 自由基;图5中的(6) $-\text{COO}\cdot$ 自由基经历热解脱酸反应生成 $-\cdot\text{CH}_2$ 自由基和 CO_2 。其中, $-\cdot\text{CH}_2$ 自由基又可以作为新的活性基团参与到链式反应中,直到它们被完全消耗完为止。根据 ΔH 和 ΔE 计算结果表明:图5中的(1)反应发生在煤自燃的中后期($70\sim 200^\circ\text{C}$), (2)(5)(6)反应发生在煤自燃的中期($30\sim 70^\circ\text{C}$), (3)(4)发生在煤自燃的初始阶段(室温)。

相较于Zhu等^[27]以简化的结构代表煤分子模型,Zhang等^[50]采用萘环和蒽环代表煤的芳香结构,并添加 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CHOHCH}_2-$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 为基本单元,构建煤分子结构模型(图6^[50])。通过计算该煤分子模型静电势、前沿轨道能级和分子间相互作用力,发现在 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHOHCH}_2-$ 位置容易与 O_2 相互作用。通过对这3种基团在煤自燃过程中可能发生的反应路径进行分析,发现煤中活性基团与氧的反应依赖于特征基团与氢之间的键能。键能越小,反应放热越大,反应越容易发生,并且发现氧会最先攻击靠近芳香环的碳原子直接相连的氢原子。根据 ΔH 和 ΔE 发现,最先与 O_2 发生反应的是 $-\text{CHOHCH}_2-$ 位置,即煤分子结构中脂肪族烃基部分。

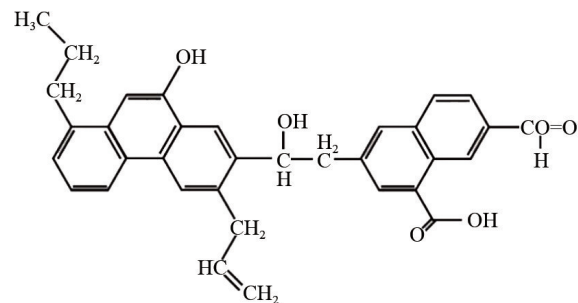


图6 含有特征官能团的煤结构模型

2.2 煤中脂肪族烃基对煤自燃作用的研究

煤中的低分子化合物为含氧化合物和碳氢化合物,占煤中有机分子的20%^[15],因此不可忽略其对煤自燃的影响。Cui等^[19]对低分子含氧化合物戊烷在煤自燃过程中的化学过程和机理进行研究。首先,利用分子轨道理论查明戊烷中的活性位点主要集中在C原子如C1、C5、C8、C11和C14序号处。进而,将煤中戊烷分子与O₂的反应途径分为7种(图7^[9])。其中,图7中的(a)(b)表示的是O原子首先攻击CH₃-基团的C1原子,形成CH₃CH₂CH₂CH₂CH·和H₂O或是CH₃CH₂CH₃和HCHO;图7中的(c)(d)(e)表示的是O原子攻击-CH₂-基团的C5原子,形成CH₃CH₂CH₂CHO和CH₄或CH₃CH₂CH₃和CH₃CHO或CH₃CH₂CH₂C·CH₃和H₂O;图7中的(f)(g)表示的是O原子攻击戊烷分子中CH₃CH₂CH₂-基团中的-CH₂-,形成CH₃CH₂CH·CH₂CH₃和H₂O或CH₃CH₂CHO和CH₃CH₃。每个反应过程并不是一步发生的,而是经过反应物→过渡态→中间体→过渡态→中间体→生成物。通过对反应势垒的计算结果表明,(f)是戊烷分子与氧原子之间反应的主要渠道,并且查明每个反应渠道优先发生的次序为:(f)>(e)>(a)>(c)>(g)>(d)>(b)。Qi等^[28]通过量子化学方法分析了脂肪族烃和氧的结构参数,边界轨道特征,分子轨道和扰动能,提出脂肪族烃基的反应途径和相应的反应模型。脂肪族烃基的反应包括氧捕氢、脂肪族烃基与·OH的反应、脂肪族烃基与氧的反应3种反应。将其分为

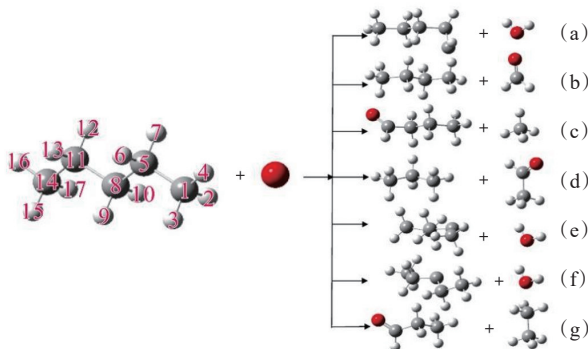


图7 煤自燃过程中戊烷分子与氧的反应公式

R·与氧的反应(E1)、脂肪族烃与·OH的反应(E2)、甲基与氧的反应(E3)以及E1和E3引起的其他自发反应(E4)(图8^[28])。甲基氧化(E3)和R·氧化(E1)是煤自燃发展过程中起关键作用的2个序列,E1氧化过程可以形成新的自由基,为煤自加热的进一步发展提供新的活性场所。E1只有一步反应,形成-O-O-,释放大量的热量。E3虽然释放的热量比E1少,但产生的·OH会参与E2反应。反应E2生成的R·引入E1。因此,反应E3不仅提供热量,而且还触发其他的一些反应。脂肪族烃基的反应在煤自燃演化过程中起着至关重要的作用。

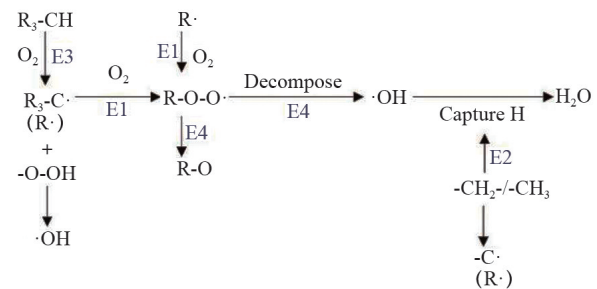


图8 煤氧化过程中脂肪烃的反应机理和路径

自由基作用导致煤自燃的研究已取得一定进展,并且建立了各种分子模型来研究煤自加热过程中活性位点的反应机理。如上述分析,煤中的S、N、O、C官能团,缺陷的存在以及各种官能团在吸附O₂之后的变化多种多样。但对于煤自燃过程中产生的有毒气体(SO₂、H₂S等)研究较少。此外,选择代表性的煤结构进行量子化学计算是因为受到计算机性能和相关理论研究的限制,但随着科技发展,已经能够进行一定数量内分子结构的量子化学计算,并且煤分子结构是立体的,很有可能多种作用同时存在,相比仅考虑单一因素的影响,多种作用复合影响应该能够对煤自燃机理提供更好的解释。量子化学计算便能够实现多种作用复合存在时的作用,如存在不同缺陷类型的煤分子结构吸附氧之后的自由基变化等。如果能够查清煤自燃时微观复合机理,便能使煤抑制剂的制备更具有针对性,从本质上控制煤自燃。

3 量子化学在设计煤阻燃剂中的应用

3.1 复合抗氧化酶抑制剂

抑制剂具有使用方便,应用范围广,污染小等优点,是国内外煤矿常用的防灭火技术之一。结合上述煤自燃机理研究的基础,通过选择合适的抗氧化剂终止自由基链式反应可以有效地抑制煤自燃。因此,靳邦鑫^[51]使用 Gaussian 软件计算了由聚乙二醇-超氧化物歧化酶(PEG-SOD)和锰过氧化氢酶(Mn-CAT)组成的复合抗氧化酶抑制剂。通过使用该抑制剂消除煤中的 ROO· 来抑制煤自燃。ROO· 是煤低温氧化过程中的第 1 个中间产物^[52],并且是形成·OH 的重要前体。首先计算了 SS-PEG 中琥珀酸部分通过酰化作用衍生化 SOD 结构中赖氨酸残基的氨基,从而生成 N-羟基琥珀酰亚胺和 PEG-SOD,通过此举可以改善 Cu, Zn-SOD 的稳定性。SOD 有很强的自由基清除能力,并通过形成 H₂O₂ 来快速猝灭 ROO·。其次为 Cu, Zn-SOD 消除-OO· 的反应,图 9^[51]所示可以分为 4 个步骤:(1) -OO· 首先取代弱于 Cu(II) 的-OH₂,生成 H₂O 和 Cu(II)-OO·;(2) 氧化煤中的 Cu²⁺ 被还原为 Cu⁺, -OO· 被氧化为氧分子;(3) 还原酶中的 Cu⁺ 被另一种-OO· 氧化为 Cu²⁺, 后者本身被氧化为 O₂⁻, O₂⁻ 质子化形成 HO⁻, 与 Cu(II) 弱配位;(4) HO⁻ 质子化形成 H₂O₂, 而 H₂O 与 Cu(II) 弱配位形成 Cu(II)-OH⁻。最后利用 Mn-CAT 硝酸盐桥联的双金属中心,通过歧化反应消除 H₂O₂, 实现该复合抗氧化剂的强活性。

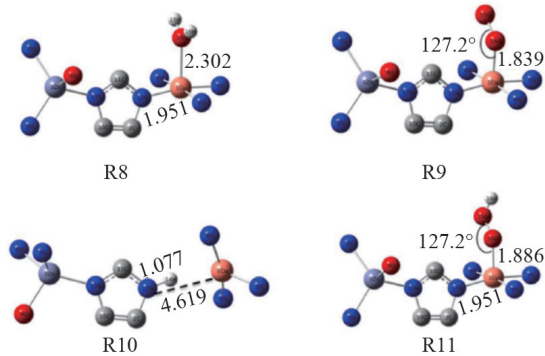


图9 Cu, Zn-SOD 消除-OO· 的反应物简化模型

该复合抗氧化剂利用热重-红外分析(TG-FTIR), X 射线光电子能谱(XPS)和电子顺磁共振(EPR)实验得到了验证,表明复合抗氧化剂能够很好的消除煤中·OH 和-COO·, 并能够清除煤中的 ROO· 终止链式反应,表明对煤自燃有很好的抑制效果。

3.2 羟基酪醇抑制煤自燃的量子化学研究

羟基酪醇分子式为 C₈H₁₀O₃, 为多酚类抗氧化剂,已被证明能和·OH 和-COO· 等活性较高的自由基反应,生成半醌型自由基^[53],从而切断煤中自由基的链式反应。如图 10 所示为羟基酪醇清除羟基的作用机制^[25]。首先为活性最高的 O18-H19 键断裂,羟基酪醇自由基转变为半醌结构;O20-H21 的活性也很强,在形成半醌结构后,O20-H21 脱掉氢原子,O20 和 C3 形成双键结构,半醌结构转变为邻苯醌结构。通过量子化学计算发现,O18-H19 脱氢的 ΔE 很低,在常温下便可进行,表明在煤自燃的低温阶段(<30 °C),羟基酪醇就可以起到清除自由基的作用,阻止自由基与活性基团或自由基之间的循环链式反应。形成邻苯醌所需的高 ΔE 表明反应发生需要更高的温度条件,即温度升高至 70°C 以上时,羟基酪醇形成的半醌结构会继续起到清除自由基的作用。该阻化剂清除·OH 所需的温度条件低,并且抗氧化能力持续时间长。羟基酪醇的抑制效果已经使用 XPS, EPR 和升温 O₂ 吸附实验得到了验证,表明该抗氧化剂具有良好的应用前景。

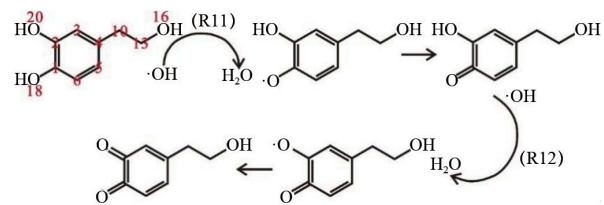


图10 羟基酪醇的抗氧化机理

3.3 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶环氧基(TEMPO)抑制煤自燃的量子化学研究

Li 等^[30]为了验证 TEMPO 对煤中活性自由基的抑制效果,首先考虑到链式反应早期的活性自由基,包括烷基自由基, -O-O- 自由基, H₂O₂ 和·OH, 构建出 5 个活性自由基(图 11^[30])。通过分子轨道

分析发现,TEMPO的活性位点集中在N-O键上,而5种活性自由基的活性位点主要集中在苯环上的碳链上和它们所连接的苯环大 π 键的自由基上。煤中活性自由基和TEMPO的结合过程如图11所示。TEMPO作为电子受体,能够与煤中活性自由基快速反应,使煤中原有自由基中高活性的孤对电子得以配合,从而失去反应性。此外,为了研究自由基的热稳定性和反应性,进行了热力学计算。 ΔH 表明自由基的发热幅度为反应5>反应1>反应4>反应3,其中反应2为吸热反应。 ΔE 结果表明,反应1、4和5在室温下便可以发生,反应2和反应3中形成的-O-O-不稳定。因此TEMPO会优先与煤中(e)(a)(d)等烷基自由基反应。TEMPO抑制了煤氧化初期 $\cdot\text{OH}$ 和烷基自由基的链式反应,极大地降低了整个链式反应过程中自由基浓度和反应活性,从而减缓了反应的进行,抑制煤自燃的发生。该抑制剂的效果也得到热重法和差示扫描量热计(TG-DSC)实验验证。

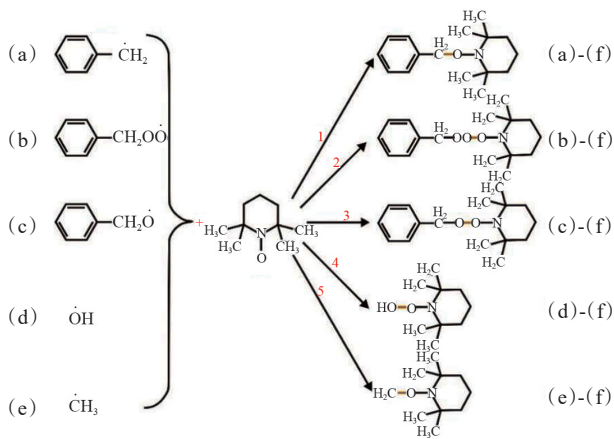


图11 TEMPO和活性自由基的结合过程

4 结论与展望

基于量子化学在煤自燃机理方面的研究已有很多,并且取得了一定的进展,但目前主要存在以下3个问题。

1) 煤是由C、H、O、N和S组成的大分子混合物,目前煤自燃的研究多局限于C、H和O原子,而

S和N原子研究相对有限。硫醇在煤低温氧化反应过程中转变为 SO_2 已经有过证明,但煤中其他有机硫,如硫醚、砜、亚砜等形式如何在煤自燃过程中发生转变还模糊不清。N原子的研究存在同样的问题,煤中存在的吡咯、吡啶和季氮在煤自燃过程中如何反应,怎样生成NO等气体,暂时没有明确的答案。此外,煤中缺陷类型丰富,特别是五元环和七元环,虽然证明二者有较弱的反应活性,但与其他活性自由基组合之后的反应如何,需要进一步研究。

2) 不同煤岩成分有着不同的氧化性,通常认为常温下丝炭孔隙度大,吸氧性强,所以丝炭是煤自燃的导因。丝炭的主要成分为丝质体和半丝质体,属于煤显微组分中的惰质体。因此,查清煤中惰质体,特别是丝质体和半丝质体的分子结构对于查明煤自燃极其重要。Niekerk等^[21]已经构建出富惰质体煤分子模型,其中O原子以羧酸,酚氧(酚和酚醚)和脂肪族醚的形式存在。因此,为了更好地了解煤自燃的实质,可以利用量子化学的方法从惰质体分子结构角度进行研究。

3) 随着科学技术不断发展,计算机性能得到很大提升。简单以单个苯环或非等和短的脂肪族侧链表示复杂的煤结构,难以体现煤的真实状态,并且目前研究往往忽略煤中芳香结构作用。但Altarawneha等^[11]已证明煤中多环芳烃形成的 π 共轭体系很大程度上会导致煤自燃发生。因此,立体结构的煤分子模型中可能是多种作用同时存在,多种作用复合影响综合考虑能够对煤自燃机理提供更好的解释。

参考文献(References)

- [1] 林柏泉, 常建华, 翟成. 我国煤矿安全现状及应当采取的对策分析[J]. 中国安全科学学报, 2006, 16(5): 42-47.
- [2] 王少锋. 地下煤火空间特性及治理过程管理方法研究[D]. 中国矿业大学, 2014.
- [3] Stracher G B, Taylor T P. Coal fires burning out of control around the world: Thermodynamic recipe for environmental catastrophe[J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 59(1-2): 7-17.

- [4] Xia T Q, Zhou F B, Wang X X, et al. Controlling factors of symbiotic disaster between coal gas and spontaneous combustion in longwall mining gobs[J]. *Fuel*, 2016, 182: 886–896.
- [5] Lin Q, Wang S G, Liang Y T, et al. Analytical prediction of coal spontaneous combustion tendency: velocity range with high possibility of self-ignition[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 159: 38–47.
- [6] 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, 22(3): 111–114.
- [7] Wang E, Kong B, Liang J, et al. Experimental study of electromagnetic radiation during coal heating[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2016, 45(2): 205–210.
- [8] Lei Z, Yang D, Zhang Y H, et al. Constructions of coal and char molecular models based on the molecular simulation technology[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(7): 769–779.
- [9] Shi T, Wang X F, Deng J, et al. The mechanism at the initial stage of the room-temperature oxidation of coal[J]. *Combustion and Flame*, 2005, 140(4): 332–345.
- [10] Xu T. Heat effect of the oxygen-containing functional groups in coal during spontaneous combustion processes [J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(8): 1841–1848.
- [11] Altarawneha M, Oluwoye I, Dlugogorski B Z. Singlet-dimer radical character in large PAHs triggers spontaneous-ignition of coal[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 212: 279–281.
- [12] Carlson G A. Computer simulation of the molecular structure of bituminous coal[J]. *Energy Fuels*, 1992, 6(6): 771–778.
- [13] Li K J, Rita K, Zhang J L, et al. Comprehensive investigation of various structural features of bituminous coals using advanced analytical techniques[J]. *Energy Fuels*, 2015, 29(11): 7187–7189.
- [14] Ibarra J V, Miranda J L. Detection of weathering in stockpiled coals by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1996, 10(2): 311–318.
- [15] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [16] 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(6): 487–513.
- [17] Fujitsuka H, Ashida R, Kawase M, et al. Examination of low-temperature oxidation of low-rank coals, aiming at understanding their self-ignition tendency[J]. *Energy Fuels*, 2014, 28(4): 2402–2407.
- [18] Kus J, Misz-kennan M. Coal weathering and laboratory (artificial) coal oxidation[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 171: 12–36.
- [19] Cui C B, Deng H Z, Deng C B, et al. Study on the effect of low molecular hydrocarbon compounds on coal spontaneous combustion[J]. *Fuel*, 2022, 318: 123193.
- [20] 张志军, 王露, 李浩. 煤分子结构模型构建及优化研究[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(2): 245–253.
- [21] Niekerk D V, Mathews J P. Molecular representations of Permian-aged vitrinite-rich and inertinite-rich South African coals[J]. *Fuel*, 2010, 89(1): 73–82.
- [22] 徐精彩, 张辛亥, 文虎, 等. 煤氧复合过程及放热强度测算方法[J]. *中国矿业大学学报*, 2000, 29(3): 31–35.
- [23] Xin G, Zhao P F, Zheng C G. Theoretical study of different speciation of mercury adsorption on CaO (001) surface[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 2693–2699.
- [24] Sun X, Huang J Y, Xie S Q. Density functional study of elemental mercury adsorption on surfactants[J]. *Fuel*, 2011, 90(3): 1061–1068.
- [25] 李雪. 煤低温氧化羟基自由基反应路径及抑制机理研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2022.
- [26] Zhu H Q, Huo Y J, Wang W, et al. Quantum chemical calculation of reaction characteristics of hydroxyl at different positions during coal spontaneous combustion[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 148: 624–635.
- [27] 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.
- [28] Qi X Y, Chen L Z, Xin H H, et al. Reaction mechanism and thermodynamic properties of aliphatic hydrocarbon groups during coal self-heating[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(10): 10469–10477.
- [29] Qi X Y, Xue H B, Xin H H, et al. Reaction pathways of hydroxyl groups during coal spontaneous combustion[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2016, 94(5): 1–7.
- [30] Li J H, Li Z H, Yang Y L, et al. Laboratory study on the inhibitory effect of free radical scavenger on coal spontaneous combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 171(6): 350–360.

- [31] Wang H, Dlugogorski B Z, Kennedy E M. Kinetic modeling of low-temperature oxidation of coal[J]. *Combustion and Flame*, 2002, 131(4): 452-464.
- [32] Zhang Z Q, Kang Q N, Yun T, et al. Density functional theory investigation of possible structures of radicals in coal undergoing O₂ chemisorption at ambient temperature [J]. *Energy Fuels*, 2016, 31(1): 953-958.
- [33] Xu Q, Yang S Q, Yang W M, et al. Secondary oxidation of crushed coal based on free radicals and active groups [J]. *Fuel*, 2021, 290(22): 120051.
- [34] Sendt K, Haynes B S. Density functional study of the reaction of O₂ with a single site on the zigzag edge of graphene[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 1851-1858.
- [35] 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, 18(7): 807-811.
- [36] Sato Y, Inaba A, Uemasu L, et al. Molecular orbital study of the effect of hydrogen donating solvent on the coal liquefaction[J]. *International Conference on Coal Science*, 1985, 1: 730-733.
- [37] Sato Y, Inaba A. Fundamental study of the effect of hydrogen donor solvent on coal liquefaction[J]. *Fuel Processing Technology*, 1986, 14: 67-78.
- [38] 石婷. 醛醇催化缩合和煤自燃初期的反应机理研究以及某些酞踪类铜配合物的电子结构计算[D]. 西安: 西北大学, 2007.
- [39] 石婷, 邓军, 王小芳, 等. 煤自燃初期的反应机理研究 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(6): 652-657.
- [40] 侯爽. 煤分子活性基团低温氧化过程研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2007.
- [41] Xin H H, Wang D M, Dou G L, et al. The infrared characterization and mechanism of oxygen adsorption in coal [J]. *Spectroscopy Letters*, 2014, 47: 664-675.
- [42] 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.
- [43] Wang D M, Xin H H, Qi X Y, et al. Reaction pathway of coal oxidation at low temperatures: A model of cyclic chain reactions and kinetic characteristics[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 163: 447-460.
- [44] Tao H, Lin K C. Pathways, kinetics and thermochemistry of methyl-ester peroxy radical decomposition in the low-temperature oxidation of methyl butanoate: A computational study of a biodiesel fuel surrogate[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(9): 2270-2287.
- [45] Kaymakci E, Didari V. Relations between coal properties and spontaneous combustion parameters[J]. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 2001, 26(1): 59-64.
- [46] Zang Y N, Shu P, Zhai F Y, et al. Li Preparation and properties of hydrotalcite microcapsules for coal spontaneous combustion prevention[J]. *Process Saf Environ Protect*, 2021, 152: 536-548.
- [47] 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.
- [48] Al-nu'airat J, Altarawneh M, Oluwoye I, et al. Role of singlet oxygen in combustion initiation of aromatic fuels [J]. *Energy Fuels*, 2018, 32(12): 12851-12860.
- [49] Qi X Y, Xue H B, Xin H H, et al. Quantum chemistry calculation of reaction pathways of carboxyl groups during coal self-heating[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2017, 95(8): 824-829.
- [50] Zhang Y N, Shu P, Deng J, et al. Analysis of oxidation pathways for characteristic groups in coal spontaneous combustion[J]. *Energy*, 2022, 254(Part A): 124211.
- [51] 靳邦鑫. 基于量子化学方法的抗氧化剂抑制煤过氧自由基机理研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2020.
- [52] Al-nu'airat J, Dlugogorski B Z, Gao X. Reaction of phenol with singlet oxygen[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 12(1): 171-183.
- [53] 张燕琴, 曹健. 新型天然活性物质羟基酪醇的研究进展[J]. *成都医学院学报*, 2016, 11(2): 270-272.

Application and progress of quantum chemical methods in the mechanism of spontaneous coal combustion

ZHANG Wei¹, ZANG Liyan², LI Jing¹

1. Shanxi Institute of Energy, Taiyuan 030600, China

2. Coal Industry Taiyuan Design Institute Group Co., Ltd. Taiyuan 030001, China

Abstract Free radical in coal is one of the primary factors to induce coal spontaneous combustion of, and the essence of effectively preventing spontaneous combustion of coal is to inhibit the promotion of oxidation reactions by reactive free radicals in coal. The reactions of reactive radicals in coal (oxygen-containing radicals and aliphatic hydrocarbon radicals) in the process of coal spontaneous combustion were systematically summarized, and the inadequacies of the current research on coal spontaneous combustion mechanism were pointed out, such as the single type of coal molecular models which only considered the reaction process of oxygen-containing radicals in coal, but not consider the reactions in the presence of oxygen-containing radicals, defects and heteroatoms in coal at the same time. The research mostly focused on the pathways of CO₂, H₂O and CO generation, without a proper explanation of the toxic gases such as SO₂ and H₂S produced by coal spontaneous combustion. Secondly, from the perspective of reactive free radicals in coal, the application research of prepared antioxidants was analyzed in a targeted manner, which will be an effective path to prepare green and efficient flame retardants in the future. It was proposed that the molecular structure of the maceral of coal can be studied in terms of their different physicochemical properties, so it was crucial to identify the maceral in different coals, especially the types of their internal reactive radicals.

Keywords coal spontaneous combustion; aliphatic side chains; oxygen-containing functional groups; quantum chemistry; flame retardants ●



(责任编辑 王丽娜)