

DOI: 10.3969/j.issn.2096-8248.2025.01.011

引用格式: 许宇龙, 许德鑫, 张兰君, 等. 聚磷酸铵/蒙脱土纳米复合物煤自燃阻化性能[J]. 江苏海洋大学学报(自然科学版), 2025, 34(1): 89-96.

## 聚磷酸铵/蒙脱土纳米复合物煤自燃阻化性能

许宇龙<sup>1</sup>, 许德鑫<sup>1</sup>, 张兰君<sup>1</sup>, 何文静<sup>1</sup>, 侯倩倩<sup>1</sup>, 于召伟<sup>2</sup>

(1. 江苏海洋大学 环境与化学工程学院, 江苏 连云港 222005; 2. 中蓝连海设计研究院有限公司, 江苏 连云港 222000)

**摘要:** 煤炭自燃严重威胁我国煤炭资源安全开采和有效利用, 阻化剂作为煤自燃防治最有效的方法, 一直是煤自燃防治领域研究的热点。随着纳米技术的发展, 聚合物/纳米复合物阻燃材料开始大量涌现, APP/MMT(聚磷酸铵/蒙脱土)纳米复合物因具有极其优良的阻燃特性, 在材料阻燃领域早已被广泛研究和应用, 然而该类材料在煤自燃领域的应用尚未有报道。为此, 采用原位聚合方法制备了 APP/MMT 纳米复合物煤自燃阻化剂并利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)对制备出的阻化剂进行分析。结果显示制备的复合物均为 I 型 APP/MMT 复合物, 且 MMT 含量会影响复合物的结构。采用 TG-DSC 热分析实验、低温氧化实验、FTIR 红外光谱测试及 EPR 自由基测试对比研究该种阻化剂的煤自燃阻化性能。结果表明该阻化剂能显著降低煤氧化过程中的放热量, 减少 CO 生成浓度, 并起到抑制自由基作用, 当阻化剂中 MMT 质量分数为 3% 时其煤自燃阻化效果最佳, 其阻化率高达 77%。研究表明该种 APP/MMT 纳米复合物具有良好地防治煤自燃效果, 为煤自燃阻化剂研究提供新的思路和方法。

**关键词:** 煤自燃; 聚磷酸铵; 蒙脱土; 阻化剂; 自由基反应

中图分类号: TD752 文献标志码: A 文章编号: 2096-8248(2025)01-0089-08

## Coal spontaneous combustion inhibition performance of ammonium polyphosphate/montmorillonite nanocomposite

XU Yulong<sup>1</sup>, XU Dexin<sup>1</sup>, ZHANG Lanjun<sup>1</sup>, HE Wenjing<sup>1</sup>, HOU Qianqian<sup>1</sup>, YU Zhaowei<sup>2</sup>

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China;

2. Zhonglan Lianhai Design and Research Institute Co., Ltd., Lianyungang 222000, China)

**Abstract:** Coal spontaneous combustion poses a severe threat to the safe mining and effective utilization of coal resources in China. Inhibitors, as the most effective method for the prevention and control of coal spontaneous combustion, have always been a hot topic of research in this field. With the development of nanotechnology, polymer/nanocomposite flame retardant materials have begun to emerge in large quantities. The APP/MMT (ammonium polyphosphate/montmorillonite) nanocomposite, known for its excellent flame-retardant properties, has been widely studied and applied in the field of material flame retardation. However, there have been no reports on the application of such materials in the field of coal spontaneous combustion. This study utilized the in-situ polymerization method to fabricate APP/MMT nanocomposite

收稿日期: 2024-03-13; 修订日期: 2024-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52004104, 22208132); 江苏高校“青蓝工程”资助项目; 连云港市 521 工程项目(LYG06521202323); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX2023-73)

作者简介: 许宇龙(2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向为高分子阻燃材料, (E-mail) 2022210713@jou.edu.cn。

通信作者: 张兰君(1984—), 女, 副教授, 研究方向为矿井火灾防治、消防安全等, (E-mail) junjunzhang11@163.com。

coal self-ignition retardants. The inhibitors produced were examined through X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM) analysis. The findings indicated that the fabricated composites were categorized as type I APP/MMT composites, with the MMT content playing a significant role in the composite structure. Subsequently, this paper compared and studied the coal spontaneous combustion inhibiting performance of this inhibitor through TG-DSC thermal analysis experiments, low-temperature oxidation experiments, FTIR infrared spectroscopy tests, and EPR free radical tests. The results indicate that the inhibitor can significantly reduce the heat release during coal oxidation, decrease the concentration of CO generation, and play a role in inhibiting free radicals. The best coal spontaneous combustion inhibiting effect is achieved when the MMT content in the inhibitor is 3%, with an inhibition rate of up to 77%. This study shows that the APP/MMT nanocomposite has good effects in preventing and controlling coal spontaneous combustion, providing new ideas and methods for the research of coal spontaneous combustion inhibitors.

**Key words:** coal spontaneous combustion; ammonium polyphosphate; montmorillonite; inhibitor; free radical reaction

## 0 引言

鉴于煤炭自燃问题的严重危害,开展防治煤自燃灭火理论与技术的研究具有重要意义<sup>[1]</sup>。阻化剂是防治煤自燃有效的方法之一<sup>[2]</sup>,近年来学者们研制了卤盐类阻化剂、凝胶及凝胶泡沫阻化剂、氢氧化钙阻化剂、聚合物阻化剂、抗氧化剂等煤自燃阻化材料<sup>[3]</sup>,这些阻化剂可通过吸水隔氧、抑制或中断自由基链式等方法,延缓煤的氧化历程,从而起到抑制煤自燃的作用<sup>[4]</sup>。尽管阻化剂在煤自燃防治过程中有着明显的优势,但其在实际应用中仍存在诸多问题,如常用的  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  等吸水性盐类阻化剂,其缺点为用量较多、价格昂贵且不容易分散于煤体表面;无机磷系阻化剂则存在稳定性差、易氧化分解等问题;凝胶阻化剂寿命较短,使用过程中易于干裂等<sup>[5-6]</sup>。因此,科学研制出绿色、高效的新型煤自燃阻化剂仍是煤自燃防治领域研究热点。

聚磷酸铵(APP)作为一种高效的环保阻燃剂,目前主要运用于阻燃高分子材料,是膨胀阻燃剂(IFR)的原料<sup>[7]</sup>。特别是加入纳米材料,所制得的聚磷酸铵纳米复合物其性能和阻燃效果显著提升。纳米蒙脱土(MMT)是一种易于获得且成本低廉的天然层状纳米材料,其片层具有极大的长径比和比表面积使其具有良好的阳离子交换能力、强吸附性和表面活性。MMT常被用来加强聚合物材料的阻燃性能,它的阻燃作用机理与促进燃烧过程炭的形成、隔热隔氧等有关<sup>[8]</sup>。Deng等<sup>[9]</sup>发现APP或APP/MMT复合材料可以降低ABS最大质量损失

率,促进炭的形成,其中利用APP/MMT复合材料阻燃丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物(ABS)可以在炭层表面形成二氧化硅网络。Qin等<sup>[10]</sup>运用APP/MMT纳米复合物涂层方法对天然纤维素进行表面改性,改性后的样品热稳定性明显提高。在聚丙烯/聚磷酸铵体系中,研究发现加入MMT可提高APP的阻燃性能,其机理主要为屏障机制、炭形成催化作用、铁及其他顺磁性物质引起的自由基捕获作用<sup>[11]</sup>。上述研究均表明,MMT能显著改善APP的阻燃性能及力学性能,作为一种新型聚合物纳米复合物,其在材料领域阻燃方面优良的性能早已受到关注,而该类阻化剂在煤自燃领域却少有报道,因此有必要针对煤自燃对该类复合物阻化特性展开研究,为其应用于煤自燃防治提供依据。

## 1 实验材料

### 1.1 APP/MMT 纳米复合物制备

本文采用磷酸二氢铵-尿素原位聚合法制备APP,该方法以磷酸二氢铵为原料,尿素提供氨源并在反应中起到缩合剂的作用,氨气作为氯化剂并控制反应在碱性条件下进行,使用的试剂包括十六烷基三甲基溴化铵、尿素、磷酸二氢铵及蒙脱土K10,均购于中国上海泰坦科技股份有限公司。

以1:1.1的化学配比混合磷酸二氢铵和尿素,分别加入质量分数1%,3%,5%的改性MMT,将混合物放入反应釜中,以10℃/min的速率升温至260℃,维持1.5h的反应时间,氨气压力保持0.5MPa。反应后冷却至室温,取出复合物并粉碎得到阻化剂,分别

编号为 APP/MMT-1%, APP/MMT-3%, APP/MMT-5% 和 APP (见表 1)。

表 1 4 种 APP/MMT 阻化剂的成分构成及其对应编号  
Table 1 Components of the four APP/MMT inhibitors and their corresponding numbers

样品	APP/MMT-1%	APP/MMT-3%	APP/MMT-5%	APP
w(MMT)/%	1	3	5	0
w(APP)/%	99	97	95	100

## 1.2 实验煤样的制备

煤样采自山西太原浑源县的褐煤 (HYH)。将采集的煤样用粉碎机粉碎, 再经 0.25~0.3 mm 标准筛

筛选后放入真空干燥箱, 在 40 °C 的条件下真空干燥 12 h 后, 取出密封备用。根据中国国家标准《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008)<sup>[12]</sup> 及《煤中碳和氢的测定方法》(GB/T 476—2008)<sup>[13]</sup>, 对煤炭样品的工业成分及元素进行分析, 该煤的工业成分分析、元素分析结果如下表 2 所示。

分别取 5 份粒径为 0.18~0.25 mm 煤样 30 g, 其中 4 份加入 10 mL 水和 7.2 g 的阻化剂, 另取 1 份加入 10 mL 水作为对照, 将煤样与阻化剂搅拌并混合均匀。将所制得 5 个样品静置 12 h 后, 以 40 °C 温度真空干燥 24 h 后取出并密封保存, 将上述样品分别编号为样品 1~5#, 样品具体组成见表 3。

表 2 实验煤样的工业成分分析和元素分析

Table 2 Industrial analysis and elemental analysis of experimental coal samples

样品	工业成分分析				元素分析			
	$M_{ad}/\%$	$A_{ad}/\%$	$V_{daf}/\%$	$F_{Cd}/\%$	$S_{t,d}/\%$	$C_{daf}/\%$	$H_{daf}/\%$	$N_{daf}/\%$
HYH	2.7	12.34	45.56	47.72	5.9	72.05	5.46	1.08

表 3 实验煤样 1~5# 的组成

Table 3 Composition of experimental coal samples 1—5#

样品号	HYH 煤样 / g	阻化剂种类及用量	水 / mL
1#	30	—	10
2#	30	APP/MMT-1%, 7.2 g	10
3#	30	APP/MMT-3%, 7.2 g	10
4#	30	APP/MMT-5%, 7.2 g	10
5#	30	APP, 7.2 g	10

## 2 实验方法及装置

### 2.1 SEM 测试

利用 TESCANVEGA 型扫描电子显微镜研究阻化剂 APP/MMT-1%, APP/MMT-3%, APP/MMT-5% 和 APP 的表面形貌。测试前, 首先将样品 (粒径 0.180~0.250 mm) 置于试管中, 加入无水乙醇, 用 KQ-600KDE 超声仪进行超声分散, 待分散完成后, 用滴管将样品悬浮液滴在干净的玻片上, 待风干, 将样品用导电胶带粘附, 并喷金, 探究 4 个样品的表面微观结构和分散程度。

### 2.2 XRD 分析

采用 Bruker D2 X 射线衍射仪对 APP/MMT-1%, APP/MMT-3%, APP/MMT-5% 和 APP 4 种样品进行测试, 其测试条件为: CuK $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.154$  nm), 管压 / 电流为 40 kV/40 mA, 扫描速率为 2.0 (°)/min, 2 $\theta$  为 10°~70°。由此得出 4 个样品的 XRD 粉末衍射图。

### 2.3 低温氧化实验

采用文献 [14] 所述装置进行低温氧化实验, 利用 FUL9790 型气相色谱仪对原煤及阻化煤低温氧

化过程中重要气体产物 CO 的浓度变化进行检测。具体实验过程如下: 将 30 g 原煤及 4 个阻化煤样 (共计 5 个样品) 分别放入煤样罐中并置入程序升温炉内, 通入流速为 40 mL/min 的空气, 以 0.5 °C/min 升温速率将温度从 30 °C 升至 180 °C, 每隔 10 °C 在线检测原煤及阻化样品在低温氧化过程所产生 CO 浓度。

### 2.4 TG-DSC 测试

采用德国 NETZSCH STA 449 F3 同步热分析仪对原煤及阻化样品程序升温氧化过程中重量、热效应等参数进行测试。仪器参数设置和测试过程如下: 称取 8 mg 粒径为 178~250  $\mu$ m 的样品放入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚上置于热分析仪天平内, 以 10 °C/min 升温速率将温度从 30 °C 升至 800 °C, 设置载气空气流速为 30 mL/min, 保护气氮气流速为 20 mL/min。由此得出原煤及阻化煤样在低温氧化过程中质量及热焓变化, 绘制出 TG 曲线和 DSC 曲线, 并由 TG 曲线对时间一次求导得到 DTG 曲线, 据此对样品 TG, DTG, DSC 曲线变化规律进行研究。

### 2.5 ESR 测试

采用煤低温程序升温氧化和电子顺磁共振相结合的方法, 利用文献 [15] 所述煤中自由基采集测试系统, 以原煤及阻化煤样为实验样品, 考察原煤及阻化煤样自燃过程中自由基浓度的变化, 探究煤自燃过程中自由基特性变化的规律, 研究阻化剂对煤中自由基的影响。采用 JES-FA200 型电子自旋共振

光谱仪测定出样品的 ESR 谱图, 仪器设置条件为: 微波频率 9.6 GHz, 微波功率 0.316 2 mW, 中心场 3 431.20 Gs, 扫描宽度 200.0 Gs, 扫描时间 30.16 s, 扫描次数 10 次, 调制幅值 1.000 Gs。

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 APP/MMT 阻化剂的 SEM 分析

利用扫描电镜对样品 APP/MMT-1%, APP/

MMT-3%, APP/MMT-5% 以及 APP 4 种样品进行微观表面形貌分析得到扫描电镜图(见图 1), 从图中可以看出 APP 分散程度随 MMT 含量的增加呈先增高后下降的趋势, 这是由于一定量 MMT 的插层效应能起到剥离型分散的作用, 从而在微观层面上改善复合材料的整体性能。但过多的 MMT 会导致团聚, 显著削弱 MMT 在 APP 聚合物中的插层效果, 并造成负效应<sup>[16]</sup>。

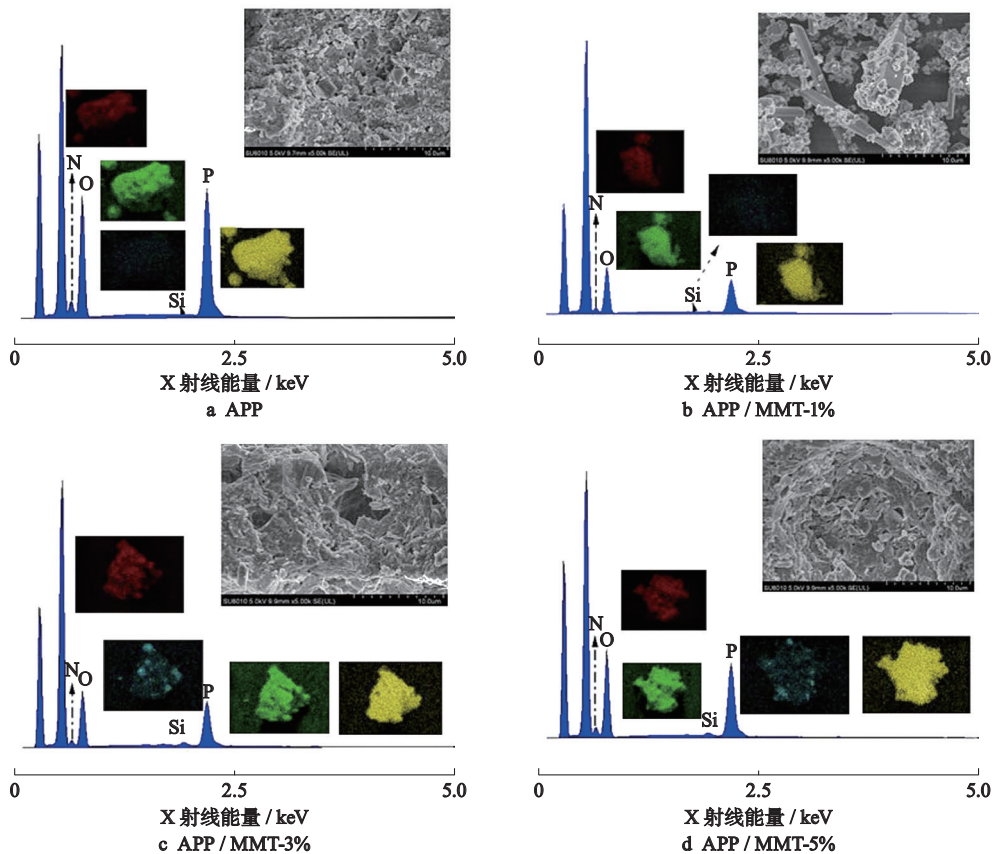


图 1 APP/MMT-1%, APP/MMT-3%, APP/MMT-5% 和 APP 4 种样品扫描电镜图  
Fig.1 SEM images of APP/MMT-1%, APP/MMT-3%, APP/MMT-5%, and APP samples

#### 3.2 APP/MMT 阻化剂的 XRD 分析

图 2 为 APP/MMT-1%, APP/MMT-3%, APP/MMT-5% 和 APP 4 种样品 XRD 衍射图, 从图中可以看出 4 种样品  $2\theta$  衍射角为  $10^\circ\sim 60^\circ$  范围内主要特征峰位置基本一致, 这表明本文所制备得出的不同 MMT 含量原位聚合物均为同一种类型的 APP/MMT 复合物。此外, 随着 MMT 的含量增加, 不同样品其特征峰峰高均受到了影响, 呈先降低后增加的趋势。由此可见, MMT 会对 APP 聚合物的结晶度产生影响, 随着 MMT 含量的增加, APP 聚合物的结晶度先降低后升高。

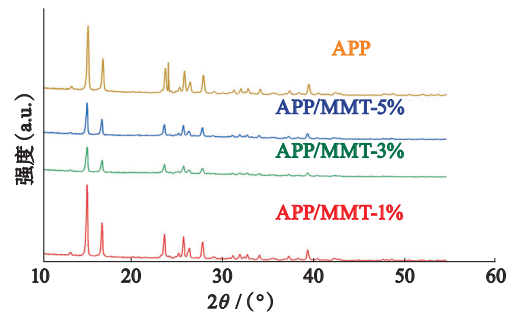


图 2 APP/MMT-1%, APP/MMT-3%, APP/MMT-5%, APP 4 种样品 XRD 衍射图  
Fig.2 XRD patterns of APP/MMT-1%, APP/MMT-3%, APP/MMT-5% and APP samples

### 3.3 APP/MMT 阻化剂对煤自燃过程中 CO 浓度以及阻化率的影响

利用低温氧化实验装置测得原煤及阻化煤样低温氧化过程中 CO 浓度变化规律 (见图 3)。由于本文所选煤样为褐煤, 其着火温度为 160 °C 左右。因此, 该实验的温度范围设置为 30~150 °C。从图中可以看出, 在低温氧化初期 5 个样品均检测不到 CO。当温度升高至 80 °C 时 5 个样品均开始产生微量 CO, 此后随温度升高 CO 浓度缓慢增加, 当温度升高拐点温度后 CO 浓度开始急剧增长并呈指数增加趋势。尽管 5 个样品产生 CO 时的初始温度相同, 但其浓度存在较大差异, 按 CO 浓度大小依次排序 1#>5#>4#>2#>3#, 含阻化剂样品产生 CO 浓度显著低于原煤, 当加入 MMT 后阻化效果优于 APP, 添加 3% MMT 的阻化剂效果最佳。此外, 从 CO 浓度增长速率来看, 原煤 CO 浓度快速增长, 而当加入阻化剂后其样品增长速率显著放缓, 特别是含 3% MMT 的阻化样品, 其 CO 浓度曲线十分平缓。以上实验结果表明, APP/MMT 阻化剂对煤自燃具有非常明显的抑制作用, 含有 3% 的 MMT 的阻化剂对煤自燃阻化效果最佳。

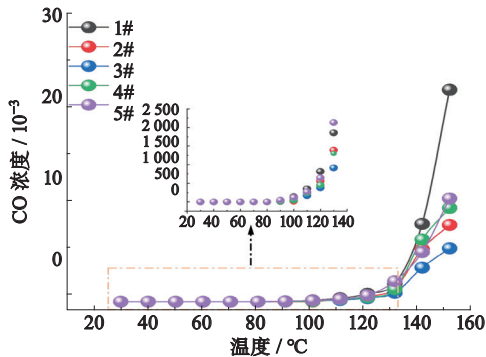


图3 原煤及阻化煤样低温氧化过程中 CO 释放规律  
Fig.3 CO release regulation during low-temperature oxidation of raw coal and inhibited coal samples

阻化率可作为阻化剂阻化性能的指标<sup>[17]</sup>, 根据样品在 110~150 °C 低温氧化过程中 CO 浓度变化得出 2~4# 样品阻化率随温度的变化曲线 (见图 4), 3 个样品其阻化率曲线显著不同。APP/MMT-1%, APP/MMT-5% 样品阻化率波动剧烈, 而 APP/MMT-3% 样品阻化率则较为稳定, 其阻化率随温度升高呈缓慢上升趋势, 阻化率也高于其他两种样品, 当温度升高至 150 °C 时 APP/MMT-3% 样品阻化率可高达 77%。由此可见, 当 MMT 含量为 3% 时, MMT/APP 复合物煤自燃阻化效果最为高效和稳定。

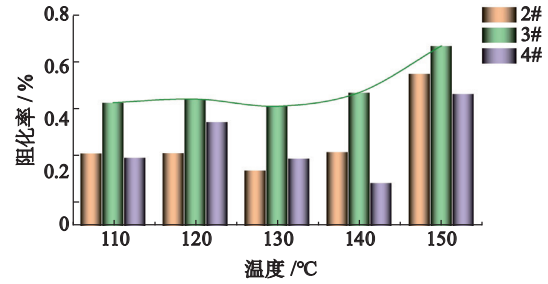


图4 3种阻化样品阻化率随温度的变化曲线  
Fig.4 Temperature dependent curves of the inhibition rate of three inhibited samples

### 3.4 APP/MMT 阻化剂对煤在自燃过程中热力学参数的影响

利用同步热分析仪对 1~4# 原煤和阻化煤进行分析, 对比得出样品在氧化过程中质量及热焓变化, 绘制出相应的 TG-DTG, DSC 曲线 (见图 5、图 6)。

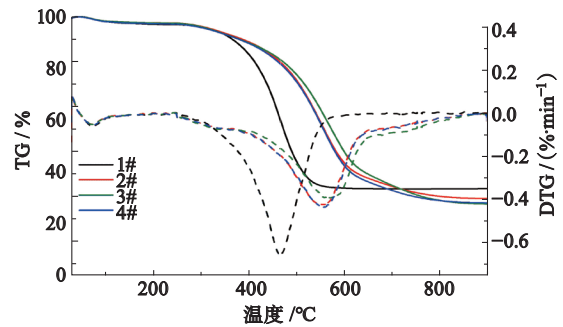


图5 1~4# 原煤及阻化样品 TG-DTG 曲线  
Fig.5 TG-DTG curves of 1—4# raw coal and inhibited samples

根据原煤及阻化煤样氧化过程中 TG-DTG 曲线得出原煤及阻化煤样 30~800 °C 氧化过程的特征温度如表 4 所示, 从表中可以看出添加了 MMT/APP 阻化剂后, 样品的最大失水速率温度  $T_1$  均低于原煤, 干裂温度  $T_2$  与原煤接近, 而最大失重温度  $T_3$ 、着火温度  $T_4$  及最大失重速率温度  $T_5$  则相较于原煤均有所提高。这该现象表明 3 种阻化剂对原煤自燃均起到延缓及抑制作用<sup>[18]</sup>。

表4 1~4# 原煤及阻化样品氧化过程的特征温度  
Table 4 Characteristic temperatures of the oxidation process of 1—4# raw coal and inhibited samples

煤样	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$	$T_4 / ^\circ\text{C}$	$T_5 / ^\circ\text{C}$
1#	79.67	123.3	209.3	401.0	466.1
2#	76.59	125.8	233.3	450.7	549.6
3#	75.76	125.0	235.4	458.7	572.1
4#	78.71	124.8	216.4	447.4	551.1

注:  $T_1$  表示最大失水速率温度;  $T_2$  表示干裂温度;  $T_3$  表示煤样最大失重温度;  $T_4$  表示煤样着火温度;  $T_5$  表示最大失重速率温度。

1~4# 原煤及阻化样品的 DSC 曲线如图 6 所示,阻化样品 DSC 曲线较相似,而与原煤明显不同,特别当温度升至 300 °C 后其与原煤差异十分显著。当温度升至热平衡温度后,样品的放热速率远高于吸热速率, DSC 图上即表现为放热阶段。在该阶段从 1~4# 样品的 DSC 图中均可见两个明显放热峰。原煤的第 2 个放热峰峰值温度为 467 °C,而 2~4# 阻化样品第 2 个放热峰峰值温度较于原煤显著提升,特别是 3# 阻化样品其第 2 个放热峰峰值温度高达 571 °C。在该阶段聚磷酸开始分解,生成大量的氨气和水蒸气,起到良好的隔热、隔质和隔氧的作用,从而抑制样品的燃烧。此外,阻化剂中的 MMT 在该阶段也起到延缓燃烧、降低热量、增强样品热稳定性等阻燃作用<sup>[19]</sup>。

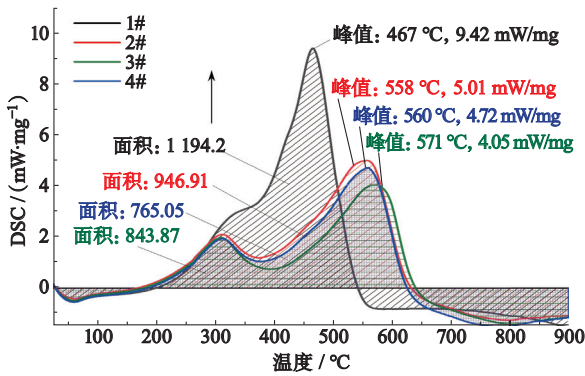


图 6 1~4# 原煤及阻化样品的 DSC 曲线  
Fig.6 DSC curves of 1—4# raw coal and inhibited samples

### 3.5 APP/MMT 阻化剂对煤自燃过程中自由基特性参数的影响

由 ESR 实验得出 1~4# 原煤及阻化样品 ESR 谱图如图 7 所示,图中纵坐标为吸收谱线的一次微分强度,横坐标为磁场强度。通过对该图的分析,得出 4 个样品  $g$  值因子、线宽和自由基浓度随温度的变化曲线如图 8 所示。

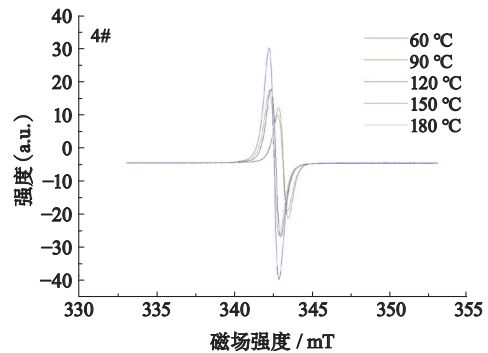
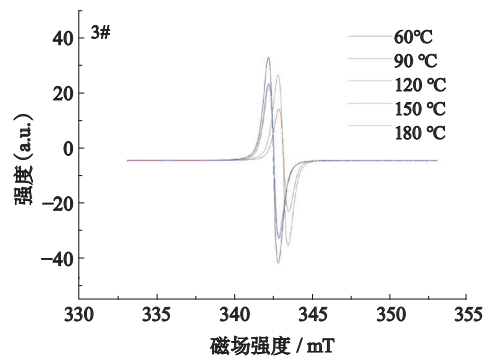
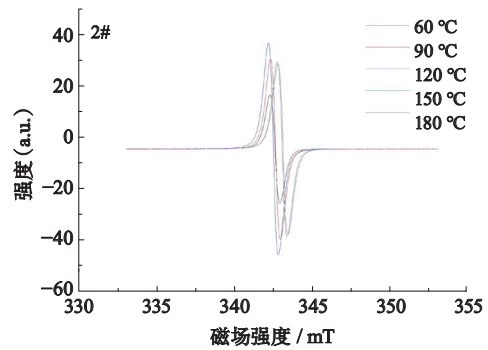
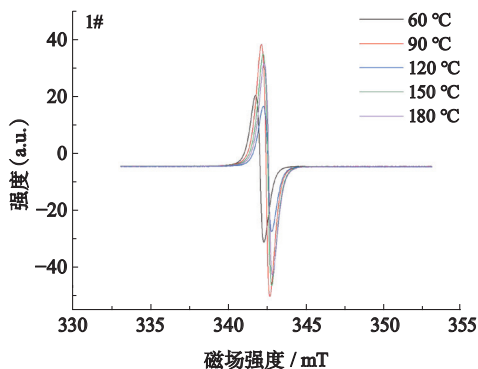


图 7 1~4# 原煤及阻化样品的 ESR 谱图  
Fig.7 ESR spectra of 1—4# raw coal and inhibited samples

图 8a 为 4 个样品的  $g$  值因子随温度的变化曲线,阻化样品  $g$  值变化规律与原煤存在较大差异,阻化样品的  $g$  值因子均低于原煤。图 8b 为样品中稳定自由基浓度随温度的变化曲线,通过对该图进行分析可知原煤自由基浓度显著高于阻化煤样。由此表明 APP/MMT 阻化剂可以显著降低自由基浓度,并起到抑制活性自由基的作用。图 8c 为样品 ESR 波谱线宽  $\Delta H$  随温度的变化曲线,阻化样品 2~4# 线宽与原煤 1# 线宽相比整体变宽,这是由于阻化剂减缓了样品低温氧化时的芳构化进程,减弱了自由基电子“自旋—晶格”相互作用。此外,阻化剂对自由基反应的抑制,减少自由基数量,从而弱化了自由基间自旋—自旋弛豫作用,从而造成阻化样品 ESR 线宽变宽。

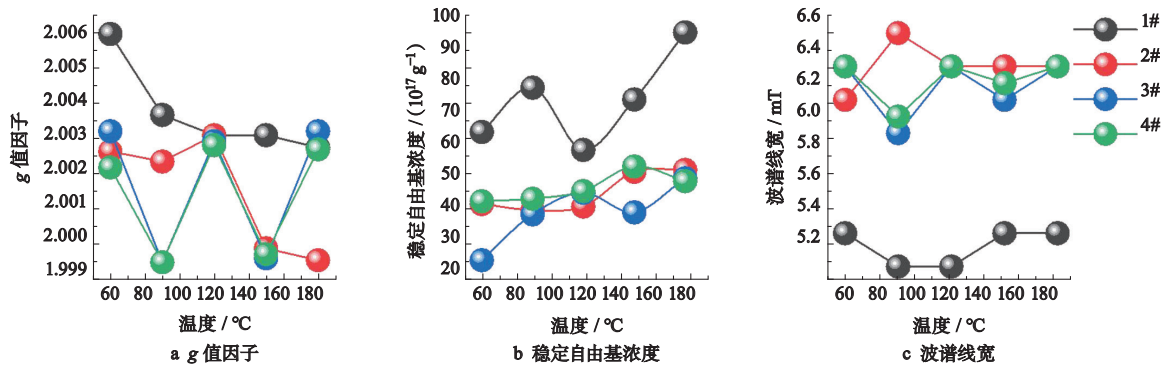


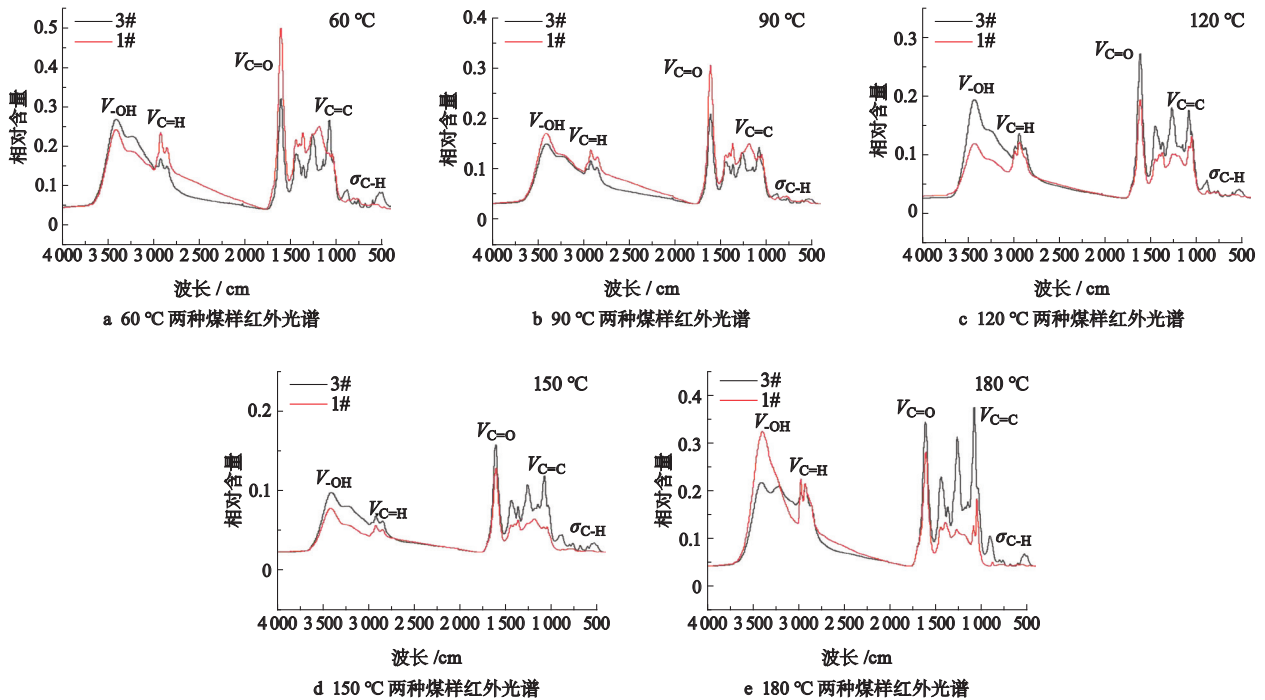
图 8 样品  $g$  值因子、线宽和自由基浓度随温度的变化

Fig.8 Variation of samples'  $g$ -factor, linewidth, and free radical concentration with temperature

### 3.6 APP/MMT 阻化剂对煤自燃过程中活性基团变化的影响

以 1# 和 3# 样品为研究对象, 利用傅里叶红外光谱与程序升温实验相结合的方法, 得出原煤样品和加入 APP/MMT-3% 阻化剂在低温氧化过程中 5 个温度的红外光谱 (见图 9)。1#、3# 中的脂肪烃相对含量均呈先增高后下降的趋势, 这是由于在低温氧化初期随着温度的升高, 煤分子中的脂肪侧链和桥键开始断裂成甲基、亚甲基等脂肪族结构导致脂肪烃含量增多, 随着温度进一步升高, 脂肪烃被氧化消耗并生成羰基、羧基等含氧基团, 消耗量大于生

成量导致其含量降低。而 1# 和 3# 的羰基相对含量总体呈上升趋势, 说明在反应过程中一直有羰基生成。此外, 3# 中脂肪烃初始含量高于原煤, 当温度升高至 120 °C 时, 脂肪烃相对含量达到最大值, 该温度下 1# 脂肪烃相对含量则远高于 3#, 这表明阻化剂能抑制煤分子受热断裂进程。当温度升高至 120 °C 以后, 煤氧反应进入深度氧化阶段, 两个样品中的脂肪烃相对含量均呈下降趋势, 1# 下降趋势更显著, 这表明阻化剂可以抑制脂肪烃进一步与氧反应。总的来看, 原煤和阻化样品各脂肪烃含量变化存在较大差异, 经阻化后样品煤氧反应更为稳定。



注:  $V_{OH}$  代表羟基基团的相对含量, 其余  $V$  均为对应基团的相对含量。

图 9 1# 和 3# 低温氧化各温度的煤的红外光谱

Fig.9 FTIR spectra of samples 1# and 3# at various low oxidation temperatures

## 4 结论

本文采用原位聚合方法制备 APP/MMT 纳米复合物煤自燃阻化剂,利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)对制备的阻化剂进行分析,采用 TG-DSC 热分析实验、低温氧化实验、EPR 自由基测试以及 FTIR 红外光谱测试对比研究该种阻化剂的煤自燃阻化性能,得出主要结论。

(1) 本文所制的复合物均为 I-型 APP/MMT 复合物,MMT 含量影响着复合物的结构和热稳定性,适量的 MMT 有利于在 APP 中充分分散,提升复合物性能,但添加过多则可能导致团聚,产生负面效应。

(2) 该阻化剂能显著降低煤的氧化过程中的放热量,减少 CO 生成浓度,并起到抑制自由基作用,当阻化剂中 MMT 质量分数为 3% 时其煤自燃阻化效果最佳,其阻化率可高达 77%。

### 参考文献:

- [1] ZHONG Yan, YANG Shengqiang, HU Xincheng, et al. Whole process inhibition of a composite superabsorbent polymer-based antioxidant on coal spontaneous combustion [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2018, 43 (11) : 5999-6009.
- [2] ONIFADE M, GENÇ B. A review of research on spontaneous combustion of coal [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2020, 30 (3) : 303-311.
- [3] LIU Peiyu, LI Zenghua, ZHANG Xiaoyan, et al. Study on the inhibition effect of citric acid on coal spontaneous combustion [J]. *Fuel*, 2022 (3) , 310-322: 122268.
- [4] DENG Jun, YANG Yi, ZHANG Yanni. Inhibiting effects of three commercial inhibitors in spontaneous coal combustion [J]. *Energy*, 2018 (5) , 160: 1601174-1601185.
- [5] 秦兆鲁. 聚磷酸铵阻燃协效改性及其阻燃聚丙烯性能的研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [6] 程子滕, 李绍英, 白丽梅, 等. 镁盐阻化剂抑制煤自燃特性的实验研究 [J]. *煤矿安全*, 2024, 55 (1) : 126-131.
- [7] YAN Bingrui, HU Xiangming, CHENG Weimin, et al. A novel intumescent flame-retardant to inhibit the spontaneous combustion of coal [J]. *Fuel (Guildford)*, 2021(3), 297: 120768-120780.
- [8] YI Deqi, YANG Rongjie, WILKIE C A. Full scale nanocomposites; clay in fire retardant and polymer [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014 (4) , 105: 31-41.
- [9] DENG Yi, ZHANG Zhiyuan, LI Xiangmei, et al. The effects of APP, APP/MMT nanocomposites on the thermal degradation of ABS resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131 (17) : 8697-8704.
- [10] QIN Peifan, YI Deqi, XING Jun, et al. Study on flame retardancy of ammonium polyphosphate/montmorillonite nanocompound coated cellulose paper and its application as surface flame retarded treatment for polypropylene [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146 (5) : 2015-2025.
- [11] HANNA A A, NOUR M A, SOUAYA E R, et al. Studies on the flammability of polypropylene/ ammonium polyphosphate and montmorillonite [J]. *Open Chemistry*, 2018 (16) : 108-115.
- [12] 中国煤炭工业协会. 煤的工业分析方法: GB/T 212—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [13] 中国煤炭工业协会. 煤中碳和氢的测定方法: GB/T 476—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [14] ZHENG Haoyu, LI Yutong, ZHANG Lanjun, et al. Study on the effect of organic sulfur on coal spontaneous combustion based on model compounds [J]. *Fuel*, 2021(5), 289: 119846-119856.
- [15] HE Wenjing, YIN Guojun, ZHAO Yibo, et al. Interactions between free radicals during co-pyrolysis of lignite and biomass [J]. *Fuel (Guildford)*, 2021 (2) , 302: 121098-121099.
- [16] BEE S, LIM K, SIN L T, et al. Interactive effect of ammonium polyphosphate and montmorillonite on enhancing flame retardancy of polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene composites. [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27 (11) : 899-911.
- [17] WANG Kai, HU Lihong, DENG Jun, et al. Inhibiting effect and mechanism of polyethylene glycol-citric acid on coal spontaneous combustion [J]. *Energy (Oxford)*, 2023 (8) , 275: 127522-127533.
- [18] ZHANG Xun, ZOU Jiahui, LU Bing, et al. Experimental study on effect of mudstone on spontaneous combustion of coal [J]. *Energy*, 2023 (2) , 285: 128784-128796.
- [19] SENGWA R J, DHATARWAL P. Toward multifunctionality of PEO/PMMA/MMT hybrid polymer nanocomposites: promising morphological, nanostructural, thermal, broadband dielectric, and optical properties [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022 (7) , 166: 110708.

(责任编辑: 李琴)