

文章编号:1000-1964(2004)01-0079-03

煤表面电磁改性红外光谱实验研究

刘明举^{1,3}, 许 考², 何学秋³

(1. 焦作工学院 科研处, 河南 焦作 454000; 2. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100022;
3. 中国矿业大学 能源科学与工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 用建立的煤表面电磁改性实验系统对焦作朱村矿无烟煤的电磁表面改性特征进行了研究. 结果表明, 在不同频率的交变电磁场作用下, 煤对甲烷等矿井常见气体的吸附能力明显减弱, 主要表现为 Langmuir 吸附常数 b 值的降低, 是一种典型的表面改性现象. 开展了改性前后煤表面的傅立叶红外光谱分析, 结果证明, 煤表面电磁改性具有时间效应, 电磁场不能永久地改变煤的内部基团微观结构.

关键词: 瓦斯吸附; 电磁改性; 交变电磁场; 红外光谱

中图分类号: TD 713 **文献标识码:** A

Laboratory Research on Electromagnetically Induced Coal Surface Modification by FTIR Method

LIU Ming-ju^{1,3}, XU Kao², HE Xue-qiu³

(1. R&D Administrative Division, Jiaozuo Institute of Technology, Jiaozuo, Henan 454000, China;
2. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing 100022, China;
3. School of Mineral and Energy Resources, CUMT, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

Abstract: Laboratory research on electromagnetically induced surface modification phenomenon of anthracites was carried out with FTIR technique and a self-designed coal surface modification experimental system. The result shows that the adsorption capacity of CH₄ on coal decreases dramatically with the frequency of alternative electromagnetic field, which is manifested mainly by the reduced Langmuir's constant b . The FTIR analysis of surfaces of tested anthracites suggests that the induced modification is time dependent and can not permanently change the surface microstructure.

Key words: gas adsorption; electromagnetic modification; alternative electromagnetic field; FTIR technique

表面改性是通过改变材料表面层结构和性质来优化材料性能的一项新技术, 已经成为材料科学、非金属矿物深加工等相关学科的研究热点^[1-2]. 在这一技术背景下, 煤表面改性引起了研究者的重视, 电化学方法的煤表面改性技术已经在选煤等方面得到初步应用^[3-4]. 特别值得注意的是, 煤的电磁表面改性取得了一些很有意义的成果^[5-8]. 这些研究成果表明, 在静电场、交变电磁场的作用下, 煤表

面吸附瓦斯气体分子的能力降低, 其本质是煤在电磁场作用下的表面改性行为. 这样, 就有可能通过优化电磁场参数来进行煤表面改性设计, 使其具有增加瓦斯流动性的特性. 但对煤表面电磁改性的规律和机理还缺乏全面深入的认识, 不能满足工程应用的要求. 本实验拟采用自行设计的实验系统, 结合红外光谱(FTIR)技术研究煤表面电磁改性的规律, 以提高煤层瓦斯流动性, 为煤层气开发和瓦斯

收稿日期: 2003-03-08

基金项目: 国家杰出青年基金项目(59925411); 河南省杰出青年基金项目(0212001900)

作者简介: 刘明举(1964-), 男, 河南省桐柏县人, 焦作工学院教授, 工学博士, 从事煤岩动力灾害方面的研究.

灾害防治寻求新的技术手段.

1 实验

实验煤样取自焦作朱村矿 25031 和 25051 工作面的软煤分层和硬煤分层. 将煤样破碎筛取 60 g (0.17~0.24 mm) 粉煤作为实验煤样. 实验系统由交变电磁场发生器、煤样罐和温度压力监测系统组成. 交变电磁场电压幅值为 75 V, 煤样罐内场强约 5 kV/m, 频率分别为 0.1, 0.7 和 1.05 MHz.

将处理好的干燥煤样装入解吸罐, 抽成真空, 测定煤样罐的死体积, 然后向吸附罐中充入或放入瓦斯, 使之在吸附罐内达到吸附平衡. 将实验测定的吸附常数 a, b 值(表 1)和平衡瓦斯压力一起代入 Langmiur 方程即得此时的吸附量. 在加电磁场

达到平衡后, 减去压力升高后煤样罐内在死体积中增加的瓦斯量, 可求得该压力下的吸附量. 实验温度为 30 °C, 实验过程中煤样的温度和压力变化由自动监测系统记录.

表 1 实验样品的 Langmuir 吸附常数

Table 1 Langmuir adsorption constants of coal samples

样品	采样地点	$a/(m^3 \cdot t^{-1})$	b/MPa^{-1}
硬煤	25031 工作面	38.76	1.337 7
软煤	25051 工作面	41.15	1.557 2

2 结果及分析

实验气体为 CO_2, CH_4 和 N_2 . 图 1 为软硬煤在不同频率交变电磁场作用下 CH_4 气体的吸附等温线. 由图可以看出, 该等温线属于 I 类型吸附等温线, 可以用 Langmiur 方程描述.

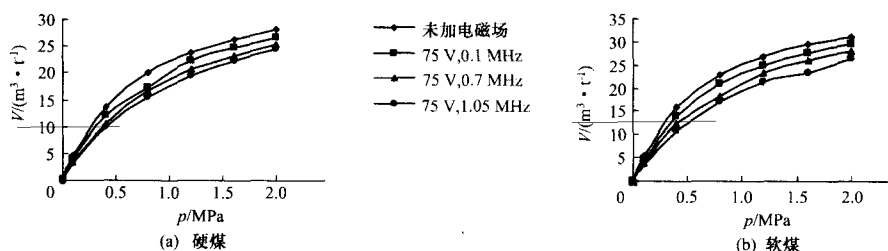


图 1 硬煤和软煤 CH_4 气体的吸附常数

Fig. 1 Absorption isotherms of CH_4 on hard and soft anthracites

根据实验结果和 Langmiur 方程, 可以计算出不同频率电磁场下 CH_4 气体的吸附常数. 结果表明, 硬煤的吸附常数平均值为 38.76, 标准差为 $0.055 m^3/t$; 软煤的平均值为 $41.15 m^3/t$, 标准差为 $0.021 m^3/t$. 很明显, 吸附常数变化很小, 可以视为不变. 而吸附常数值随着电磁场频率的增加而降低, 说明交变电磁场改变了煤对 CH_4 气体的吸附能力, 而没有改变其吸附容量.

根据计算结果, 可以用最小二乘法拟合出两种煤样的 b 值与频率关系. 吸附常数值随电磁场频率

的变化关系式如图 2. 由图中可以看出 b 值随频率呈负指数递减. 图 2 中一个特别值得注意的现象是, 软煤的衰减系数比硬煤的大, 软煤的衰减系数为 $0.449 MHz^{-1}$, 而硬煤为 $0.390 MHz^{-1}$, 说明交变电磁场对软煤的影响要大于硬煤. 这一结论的意义在于, 煤的表面电磁改性特性更适合于软煤层, 而我国的煤与瓦斯突出煤层和高瓦斯煤层大多是软煤层. CO_2 和 N_2 气体的实验结果与 CH_4 结果类似, 结论基本相同.

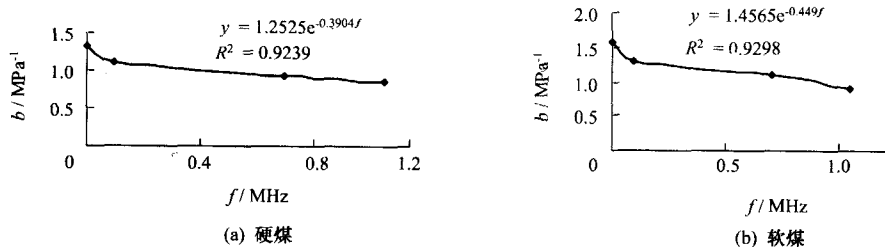


图 2 硬煤和软煤吸附常数 b 随频率变化特征

Fig. 2 Variation of absorption constant b with frequency

3 机理探讨

3.1 红外光谱分析实验

红外光谱技术是研究煤表面特性的重要技术手段, 在分析煤表面的表面基团方面有重要作

用^[3,9]. 本实验主要通过红外光谱的吸收峰的相对强度的大小及其特征峰来确定煤表面电磁改性前后表面基团或官能团结构是否发生明显的变动.

实验仪器为 Nicolet 公司生产 MaghaIG-560

型傅立叶变换红外光谱仪。实验方法采用KBr压片法。取KBr载体约100 mg置于玛瑙乳钵中,加入少许煤样,与KBr的质量比约为1:50。磨细、混匀、装模,将装好均匀粉末的模具置于压片机上,然后抽真空2 min,加压至90 kg力,持续约5 min。然后,将样品压成0.1~1 mm的透明薄片,用样品架固定薄片,置入红外光谱样品室进行测试则得到红外光谱图。由红外光谱图可以知道各种基团在不同程度、不同种类的交变电磁场作用前后所发生的变化,由此可以得到交变电磁场对煤岩电磁改性的特点及其本质规律。

3.2 实验结果分析

图3是在交变电磁场作用下,软煤吸附电磁改性前后的红外光谱图,上图为改性前的红外光谱图,中图和下图为改性后的红外光谱图,分别对应CH₄和N₂气体。对比图3可以看出,在波数4 000~3 500 cm⁻¹之间,吸收峰略有差异,原因是水中基团在该区内对红外光谱的吸收极为敏感;在波数3 500~2 900 cm⁻¹区间,各个基团没有多大的变化;在波数2 800~400 cm⁻¹区间,各个部分的吸收峰形状基本上是相同的。由此可以看出煤岩电磁改性前后,其内部基团或化合键的结构完全一致,交变电磁场的作用没有使得内部基团遭到破坏、错位或移动。硬煤以吸附不同气体和软煤吸附CO₂气体条件下的FTIR表面分析实验结果与图3的结果接近,可以得出同样的结论。

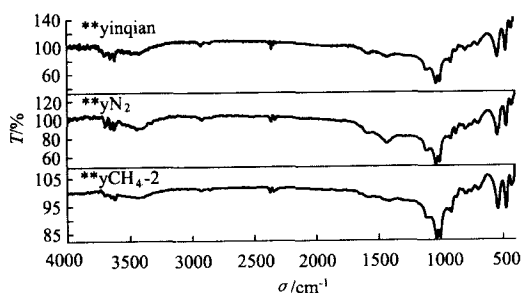


图3 电磁改性前后吸附解吸红外光谱图
Fig.3 FTIR spectra of adsorption and desorption before and after electromagnetic surface modification

3.3 电磁改性机理讨论

在电磁场作用下,煤对瓦斯气体吸附能力降低的主要原因是表面势阱效应^[5-6],其本质是电磁场改变了煤表面的性质。这种改性现象是否具有时间效应以及时间效应的表现形式与规律是实际应用必须回答的问题。

在实验中我们发现,撤去电磁场后,煤样罐中

瓦斯压力在一段时间内依然不变,其他研究也发现了类似的时间效应现象^[5]。这说明电磁场有可能暂时或永久性地改变了煤表面的某些基团或某些基团的极性,使其继续排斥瓦斯分子。前述实验结果表明,交变电磁场对煤表面结构或性质的影响或改变不是永久性的,仅仅在一段时间内有效。红外光谱实验是在电磁改性实验后48 h完成的,由此可以推断,在48 h以内,改性现象已经消失。至于改性后48 h内煤的表面性态是如何变化的需要进一步研究才可以确定。

4 结论与研究展望

煤表面吸附解吸过程中的电磁改性是个复杂的过程,在改性过程中瓦斯气体在煤表面上的吸附仍旧符合Langmuir方程。交变电磁场减小了吸附常数 b 值,降低了煤的吸附能力,但煤的吸附容量(a 值)基本上不变。同时这种改性是瞬时的,具有时间效应,它不能永久地改变煤岩内部微观基团。

煤表面改性后的表面吸附特性随时间变化是一个值得注意的现象,它在煤层气开发和瓦斯灾害治理方面具有重要应用。今后应通过实验室的吸附试验和红外光谱等表面分析技术,深入系统研究其时间效应的规律和机理。

参考文献:

- [1] 唐国翌,朱明,陈锡花. 聚合物材料的离子束表面改性及工程应用前景[J]. 清华大学学报,1999,39(10): 1-3.
- [2] 朱红,王淀佐,李虎林,等. 电化学法对细粒煤表面改性机理的研究[J]. 煤炭学报,2000,25(3):306-311.
- [3] 朱红,李虎林,欧泽深. 不同煤阶煤表面改性的FTIR谱研究[J]. 中国矿业大学学报,2001,30(4): 366-370.
- [4] 刘保县,鲜学福,徐龙君,等. 交变电磁场作用下煤吸附甲烷特性的研究[J]. 煤炭转化,2000,23(3):36-39.
- [5] 何学秋,张力. 外加电磁场对瓦斯吸附解吸的影响规律及作用机理的研究[J]. 煤炭学报,2000,25(6): 614-618.
- [6] Liu M J, He X Q. Electromagnetic response of outburst-prone coal[J]. International Journal of Coal Geology, 2001, 45:155-162.
- [7] 刘国根,邱冠周,胡岳华. 煤的红外光谱研究[J]. 中南工业大学学报,1999,30(4):372-373.

(责任编辑 李成俊)