

低共熔溶剂抑制煤自燃的机理

戚绪尧¹, 王 涛¹, 张兰君², 胡 杰¹, 辛海会¹, 梁忠秋³

(1. 中国矿业大学 煤矿瓦斯与火灾防治教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 江苏海洋大学 环境与化学工程学院, 江苏 连云港 222005; 3. 中煤科工集团沈阳研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110000)

摘要: 化学阻化是防治煤自燃的重要手段之一, 提出了一种基于低共熔溶剂 (DES) 的类离子液体阻化方法。首先, 采用加热法制备并筛选了 7 种室温低共熔溶剂, 分析了不同 DES 处理后煤样的官能团及热力学特性变化规律, 在此基础上采用密度泛函理论分析了 DES 中氢键强度对煤理化性质的改性差异, 推导了低共熔溶剂的阻化机制及其最佳氢键强度。研究结果表明: DES 处理后煤中氢键网络被破坏重排, 脂肪烃与芳香烃相对丰度增加了 10%~37%, 脂肪族支链结构参数降低了 9.38%~20.65%, 含氧官能团 (C=O 和 C—O) 相对丰度下降了 22.88%~56.94%, 游离的小分子化合物和矿物质被溶出。DES 处理后煤的蒸发脱附阶段质量损失和吸氧增重阶段的吸氧量减小, 低温氧化阶段和热分解阶段放热量降低, 减小幅度分别为 8.94%~77.51% 和 5.40%~26.20%。氢键受体 (HBD) 作用点位电负性越强, 与氢键供体 (HBA) 形成的 DES 团簇氢键强度越大。DES 中氢键强度与煤中氢键网络破坏程度呈正相关关系, 与吸氧增重阶段的吸氧量和低温氧化放热量及矿物质脱除率呈局部相关性。DES 通过溶解煤中活性成分削弱煤的低温氧化强度。并通过促进氢键重排, 将低热稳定性氢键转换为热稳定性更高的环状氢键四聚体和 OH—N 氢键, 以此提高煤的断键吸热量。但过高的氢键强度将会抑制活性侧链的脱除和溶解, 因此抑制煤自燃的低共熔溶剂的最佳氢键强度应控制在 69.45~160.00 kJ/mol。

关键词: 低共熔溶剂; 煤自燃; 量子化学计算; 氢键

中图分类号: TD75; X936 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2024)04-1917-14

Mechanism of deep eutectic solvent on coal spontaneous combustion

QI Xuyao¹, WANG Tao¹, ZHANG Lanjun², HU Jie¹, XIN Haihui¹, LIANG Zhongqiu³

(1. Key Laboratory of Gas and Fire Control for Coal Mines, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China; 3. CCTEG Shenyang Research Institute, Shenyang 110000, China)

Abstract: Chemical inhibition is one of the important measures for the prevention and control of coal spontaneous combustion. This paper proposed a quasi-ionic liquid inhibition method based on deep eutectic solvents (DES). First, seven kinds of room temperature deep eutectic solvents were prepared and screened using a heating method. The changes in the functional groups and thermodynamic characteristics of different DES-treated coal samples were analyzed. On this basis, the density functional theory was utilized to analyze the differences in the modification of coal's physicochemical properties by the hydrogen bond strength in the DES, and the inhibition mechanism of deep eutectic solvents and their optimal hydrogen bond strength were deduced. The results showed that after the DES treatment, the hydrogen bond network in

收稿日期: 2023-11-15 修回日期: 2023-12-18 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.XR23.1551

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52174219, 51774275, U1810106)

作者简介: 戚绪尧 (1984—), 男, 江苏睢宁人, 教授, 博士。E-mail: qixuyao@163.com

引用格式: 戚绪尧, 王涛, 张兰君, 等. 低共熔溶剂抑制煤自燃的机理[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 1917~1930.

QI Xuyao, WANG Tao, ZHANG Lanjun, et al. Mechanism of deep eutectic solvent on coal spontaneous combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(4): 1917~1930.



移动阅读

coal was disrupted and rearranged. The relative abundance of aliphatic and aromatic hydrocarbons increased by 10%–37%, the content of aliphatic side chains decreased by 9.38%–20.65%, the relative abundance of oxygen-containing functional groups (C=O and C—O) decreased by 22.88%–56.94%, and free low-molecular compound and minerals were leached out. After the DES treatment, the mass loss during the evaporation and desorption stage of coal and the oxygen uptake during the oxygen absorption stage decreased. The heat release during the low temperature oxidation stage and the thermal decomposition stage was reduced by 8.94%–77.51% and 5.40%–26.20%, respectively. The stronger the electronegativity of the hydrogen bond acceptor site in the HBA, the greater the hydrogen bond strength formed between HBA and HBD. The hydrogen bond strength in the DES was positively correlated with the degree of destruction of the hydrogen bond network in coal, and was locally correlated with the oxygen uptake during the oxygen absorption stage, the heat release during low temperature oxidation, and the mineral removal rate. The DES weakened the low-temperature oxidation reactivity of coal by dissolving its active components, and increased the bond dissociation enthalpy of coal by promoting the rearrangement of hydrogen bonds into more thermally stable $[\text{OH}]_4$ and OH—N hydrogen bonds. However, the excessive strong hydrogen bond strength would inhibit the removal and dissolution of active side chains. Therefore, the hydrogen bond strength of deep eutectic solvents used to inhibit coal spontaneous combustion should be controlled between 69.45 kJ/mol and 160.00 kJ/mol.

Key words: deep eutectic solvent; coal spontaneous combustion; quantum chemical calculation; hydrogen bond

煤炭作为主要的能源资源之一,其在维持能源稳定供应中发挥着至关重要的作用。我国是世界上煤炭产量和消费量第1的国家,煤炭在能源系统中的比例超过50%,对经济强势复苏起到了关键性支撑作用^[1]。然而,在煤炭需求量日益增加的背景下,煤自燃作为一种频发的、隐蔽性较高的灾害,给煤炭安全开采带来了严重的挑战^[2]。煤自燃不但会造成大量的财产损失和人员伤亡,还易诱发瓦斯爆炸和有毒有害气体外泄等严重安全事故^[3]。因此,有效地预防和控制煤自燃对矿井安全开采和保障能源稳定供应具有重要意义。

绿色、高效的煤自燃防治材料一直备受研究者们关注,随着对煤自燃机理研究的深入,煤自燃防治材料由物理抑制向着化学抑制及复合抑制发展。传统的物理抑制措施,如注惰性气体^[4]、泥浆^[5]、凝胶材料^[6]和泡沫材料^[7-9]等,主要通过隔绝氧气和冷却降温防治煤自燃,改变了煤炭赋存的环境,但未能从根本上实现煤自燃防治。随着对煤自燃过程基元反应机制认识的不断深入和现代分析技术的应用^[10-13],抗氧化剂和离子液体等化学抑制材料先后被用于防治煤自燃。目前常用的抗氧化剂包括原花青素^[14]、抗坏血酸^[15]、儿茶素^[16]和白藜芦醇^[13]等,它们具有优异的自由基清除能力。然而,抗氧化性较强的物质也具有较高的反应性,容易与空气中的氧气发生反应而失活。因此,在使用抗氧化剂的过程中,常将抗氧化剂与物理抑制材料结合起来,或将抗氧化剂封装到缓释材料中,形成复合抑制材料,如抗氧化剂凝胶泡沫^[17]、微胶囊阻燃剂^[18]等。虽然复合阻燃材料能延长使用寿命,但复杂的制造工艺导致材料成本高昂。近年来,

离子液体作为一类新型煤炭自燃抑制材料受到了关注^[19-21],其具备优良的热稳定性和可设计性,可以破坏和溶解煤中主要的活性官能团,提高煤低温氧化过程的活化能,从而抑制煤自燃,但高昂成本限制了其在煤矿井下的大规模应用。

低共熔溶剂(DES)是一类由特定化学计量比的氢键供体(HBA)和氢键受体(HBD)通过氢键缔合而成的液体,其熔点低于混合物的理想熔点^[22-23]。低共熔溶剂属于绿色溶剂,具备与离子液体相同的低蒸气压、热稳定性和可设计性等特性,此外还具备廉价、无毒和可降解等优点。由于具有相同的化学性质,低共熔溶剂起初是被作为离子液体的替代品,其应用范围囊括了离子液体的所有应用场景^[24-27]。在与煤相关的应用研究中,YU等^[28]和LI等^[29]使用氯化胆碱和氯化锌形成的低共熔溶剂辅助水热处理实现了褐煤的高效脱水,其研究表明DES可以有效削弱含氧官能团的稳定性,并且提升了褐煤的燃烧特性。FATMA等^[30]、DWIVEDI等^[31]使用氯化胆碱基DES进行湿法选煤,其研究表明DES处理可以降低煤中灰分和含氧官能团,提高固定碳,提升燃烧品质。胡定凯等^[32]研究了氯化胆碱和乙二醇形成的DES在萃取煤焦油中酚类化合物过程中的萃取机理,证实了氢键作用在萃取酚类过程中起主导作用。同样地,易兰等^[33]也表明了氢键等分子间作用力的差异是低共熔溶剂能够分离煤基液体典型组分的主要原因。YI等^[34]研究了3种氯化胆碱基DES对神东次烟煤的预处理效果及其对煤的理化性质的影响,结果表明,DES可以破坏煤的大分子结构,经过DES处理的煤中含氧官能团(特别是

C—O键)、矿物质以及灰分和含硫量均减少。以上研究表明了DES有效地改变了煤的结构和理化性质,彰显了与离子液体相同的抑制煤炭自燃的潜力。然而,尽管与离子液体具有相似的化学特性,但DES拥有独特的物理结构,因此有必要从抑制煤自燃的角度探究DES对煤理化性质的影响机理。

基于此,笔者采用傅里叶变换红外光谱仪和同步热分析仪研究了不同DES处理煤样的官能团演变规律和氧化放热特性,并结合密度泛函理论探讨了DES氢键强度与煤理化性质之间的定量关系,以此揭示了DES抑制煤自燃的机理,为低共熔溶剂应用于煤自燃防治提供依据。

1 实验

1.1 煤样及DES制备

实验煤样取自内蒙古西南部的察哈素煤矿,煤样被密封并运送到实验室,在氮气环境下破碎研磨并保留0.074 mm以下的煤样。将制备好的煤样放置于真空干燥箱中以40 °C的温度连续干燥48 h后密封备用。表1为煤样的工业分析和自燃倾向性参数。

表1 煤样的工业分析及自燃倾向性

Table 1 Proximate analysis and spontaneous combustion characteristic of coal sample

煤样	水分/%	灰分/%	挥发分/%	固定碳/%	自燃倾向性	自然发火期/d
烟煤	11.36	2.99	29.14	56.51	容易自燃	47

如图1和表2所示,分别选取4种典型的HBA和HBD采用加热法制备DES。如图2(a)所示,将不同的HBA和HBD以1:2的物质的量比混合并置于密封的磁力搅拌器中以80 °C的温度持续加热,直至混合物形成均质液体。制备的DES随后被转移到密封瓶中,并在25 °C的恒温培养箱中放置5 d后筛选在室温下可保持液相的DES组合。

1.2 DES处理煤样制备

如图2(c)所示,将煤样与筛选后的DES按照1:2(g:mL)的比例混合并充分搅拌,随后密封置于恒温培养箱中,设定培养温度为25 °C,培养48 h。为避免DES对煤样FTIR实验的干扰,向孵育完毕的离心管中加入超纯水并使用高速离心机以8 000 r/min的速度反复进行离心后过滤,直至上层滤液的pH为7.0。最后,过滤后的煤样在40 °C的真空烘箱中干燥48 h,制得DES处理煤样。使用超纯水代替DES进行相同的实验操作制备水处理的煤样,以此作为对照组。

1.3 傅里叶变换红外光谱实验

使用Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,

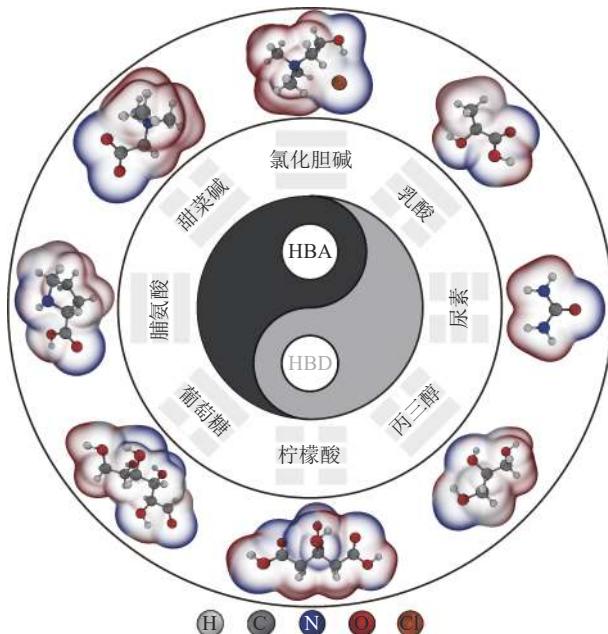


图1 不同氢键供体和氢键受体的静电势分布

Fig.1 Electrostatic potential distribution of different hydrogen bond donors and hydrogen bond acceptors

表2 氢键供体与氢键受体

Table 2 Hydrogen bond acceptor and hydrogen bond donor

样品	分子质量/(g·mol ⁻¹)	熔点/°C	级别	生产厂家
氯化胆碱 (Chl)	139.624	305.0	AR	上海泰坦
甜菜碱 (Be)	117.146	305.0	AR	上海泰坦
脯氨酸 (Pr)	115.13	230.0	AR	上海麦克林
葡萄糖 (Ge)	180.16	150.0	AR	上海麦克林
乳酸 (La)	90.08	52.0	AR	天津科密欧
柠檬酸 (Ca)	192.13	155.0	AR	天津科密欧
丙三醇 (Gl)	92.09	17.4	AR	天津科密欧
尿素 (Ur)	60.06	132.7	AR	广东光华

Thermofisher Scientific, 美国)对煤样进行红外光谱分析。为排除煤中官能团相互叠加对官能团识别的影响,使用OMNIC中的高斯函数分别对不同波段红外光谱进行分峰拟合。根据不同光谱区域的峰面积,煤样的微观结构参数可用于半定量比较不同煤样在官能团和分子结构上的差异^[35]。其中,芳香族和脂肪族基团相对丰度可由式(1)计算,即

$$I_{ANA} = \frac{A_{700-900}}{A_{2800-3000}} \quad (1)$$

芳香环缩合度可由式(2)计算,即

$$I_{DOC} = \frac{A_{700-900}}{A_{1600}} \quad (2)$$

脂肪族支链结构参数可由式(3)计算,即

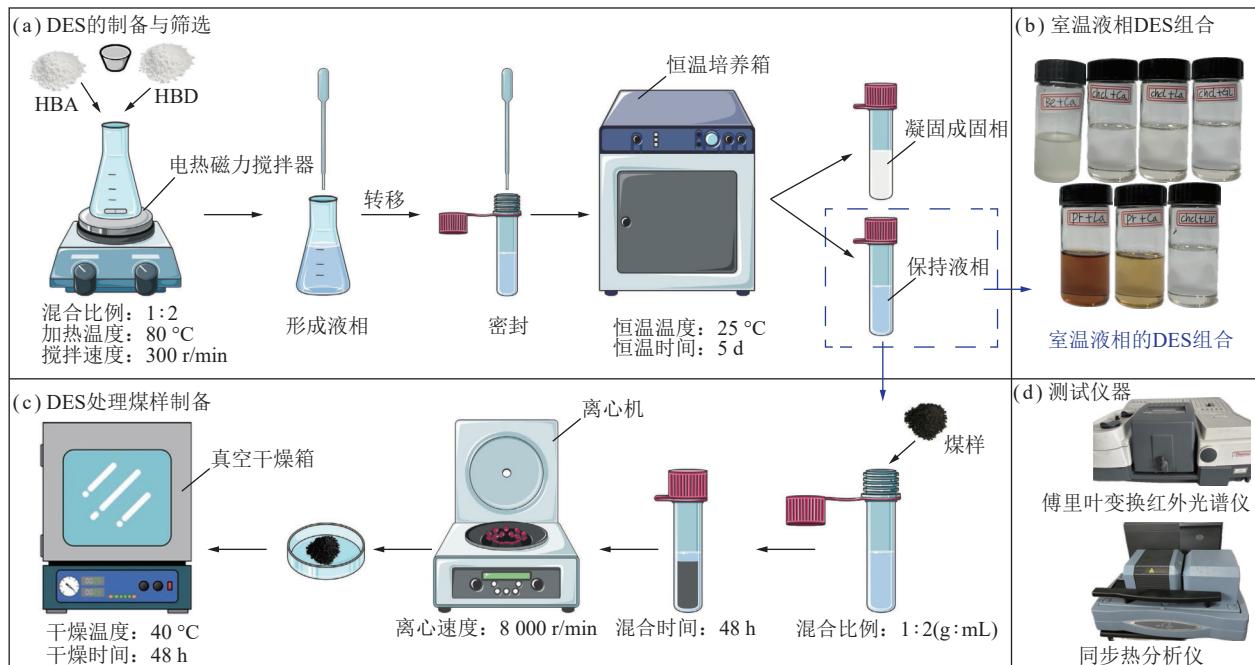


图 2 实验流程

Fig.2 Experimental process

$$I_{BOS} = \frac{A_{2920-2940}}{A_{2950-2970}} \quad (3)$$

含氧官能团 (C=O 和 C—O) 相对丰度可由式 (4) 计算, 即

$$I_{AOF} = \frac{A_{1681} + A_{1625} + A_{1252}}{A_{1600}} \quad (4)$$

式中, A_x 为分峰拟合后对应 x 波数 (单位为 cm^{-1}) 内特征峰的面积, cm^{-1} 。

1.4 同步热分析实验

使用 TA-Q600 同步热分析仪对煤样进行热分析。将 10 mg 煤样放入氧化铝坩埚后, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将煤样从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 同时连续记录煤样的质量损失率和热流量。

1.5 量子化学计算

为进一步探究不同 DES 间的相互作用对煤理化性质改性的差异, 基于密度泛函机理定量计算不同 DES 团簇的氢键强度。使用构象搜索软件 Molclus 1.1 中的 genmer 模块生成 DES 团簇的初始构型^[36]。然后, 通过 Xtb 6.61 软件对所有团簇结构进行了预优化, 以筛选出能量最低的构型^[37]。使用 Gaussian 09 在 B3LYP-D3(BJ)/6-311+G(d, p) 水平上对能量最低构型重新进行了结构优化, 以确定 DES 的最终构型。所有重新优化的 DES 团簇结构均不存在虚频。为更精确计算 DES 团簇的氢键强度, 采用基组重叠误差校正 (BESS) 在 M06-2X-D3/ma-def2-TZVPP 水平上计算了 DES 团簇的相互作用能。最后, 使用 Multifn 3.8 程序^[38]对 DES 团簇进行了 IGMH(Independent gradi-

ent model based on Hirshfeld partition)^[39]和 AIM(Atoms-in-Molecules) 分析。

2 结果与讨论

2.1 室温液态 DES 筛选

目前, 普遍认为 HBA 和 HBD 之间形成的氢键网络是造成 DES 熔点温度低于理想共晶点的主要原因。DES 熔点下降的幅度取决于形成的氢键网络强度以及单体自身的物化性质。考虑到煤矿井下的输送环境以及煤的多孔隙、多裂隙的赋存形式, 液态材料能更好地覆盖煤的表面, 并通过裂隙渗入裂隙体深部区域。因此有必要筛选在室温下保持液相的 DES 组合。

以形成稳定均质液相为标准, 在本实验的制备环境下, 氯化胆碱与所有氢键供体均能形成室温液态 DES, 脯氨酸与甜菜碱能与少数氢键供体形成室温液态 DES。而葡萄糖无法与其他几类氢键供体形成室温液态 DES, 这可能是因为葡萄糖分子间的相互作用力过强。如图 2(b) 所示, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温培养 5 d 后, 仍保持稳定液相的组合为: Chcl+La, Chcl+Ur, Chcl+Gl, Chcl+Ca, Pr+La, Pr+Ca, Be+Ca。将这些 DES 处理后的煤样分别记为 Chcl/La-tc, Chcl/Ur-tc, Chcl/Gl-tc, Chcl/Ca-tc, Pr/La-tc, Pr/Ca-tc, Be/Ca-tc, 对照组的煤样被记为 Water-tc。

2.2 DES 对煤中官能团的影响

2.2.1 FTIR 光谱特征

图 3 展现了不同处理煤样的傅里叶变换红外光

谱图。根据前期研究者对煤中红外光谱的相关研究, 煤的红外光谱可划分为4个区域^[40]。其中700~900 cm⁻¹波段归属于芳香族碳氢化合物, 是煤中较稳定的官能团。1 000~1 800 cm⁻¹波段归属于含氧官能团, 是煤低温氧化过程中的主要活性基团。2 800~3 000 cm⁻¹波段归属于脂肪族碳氢化合物, 也是煤低温氧化过程中的活性结构。3 000~3 700 cm⁻¹波段归属于氢键(羟基), 属于活性最强的基团, 也是维持煤大分子骨架的主要结构。DES处理煤样的红外光谱波形和特征峰的位置分布与对照组基本一致, 不同光谱间仅存在强度差异, 由此表明DES只是改变了官能团含量而并未改变煤中官能团的类型。

图4为不同红外波段的特征峰拟合结果(以Water-tc为例)。在3 700~3 000 cm⁻¹波段内存在6种形式的氢键, 分别为游离的羟基(—OH, 3 639 cm⁻¹), 羟基与苯环中π键形成的氢键(OH—π, 3 542 cm⁻¹), 羟基自缔合型氢键(OH—OH, 3 432 cm⁻¹), 羟基与醚键中O原子形成的氢键(OH—OR₂, 3 315 cm⁻¹), 紧密结合的环状羟基四聚体([OH]₄, 3 192 cm⁻¹), 羟基与N

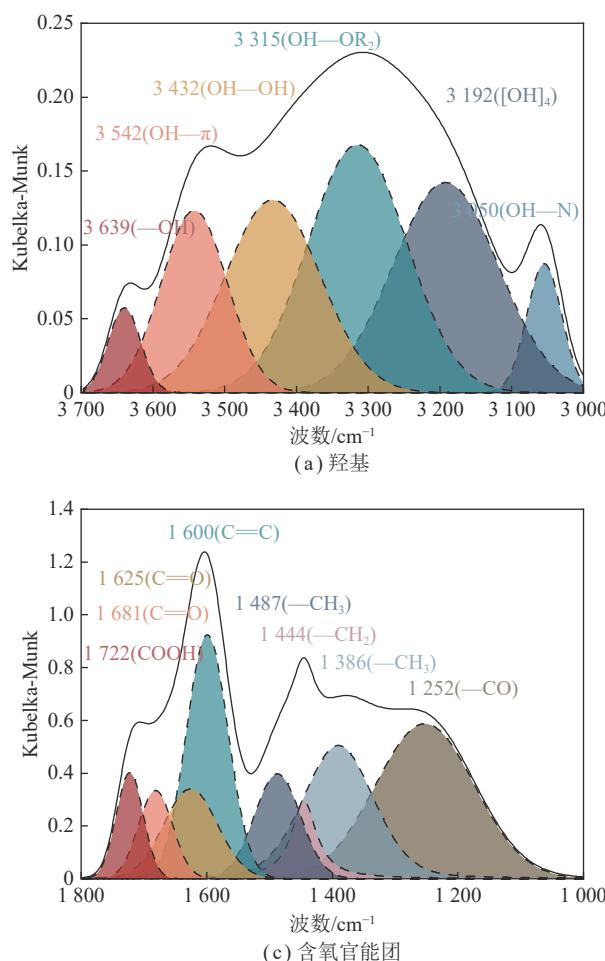


图4 不同红外区域的峰拟合结果(以Water-tc为例)

Fig.4 Peak fitting results for different infrared regions (using Water-tc as an example)

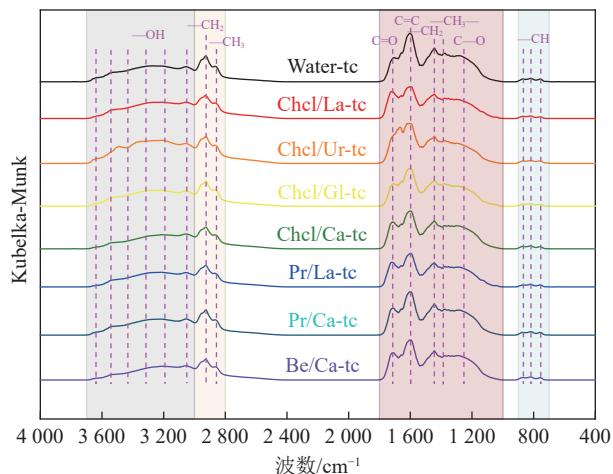
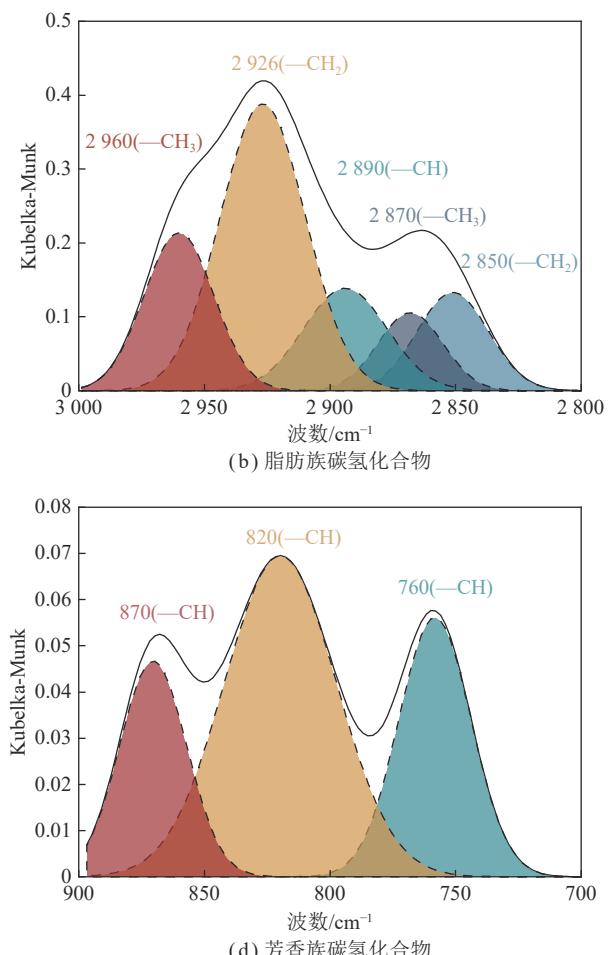


图3 不同处理煤样的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of different treated coal samples

原子形成的氢键(OH—N, 3 050 cm⁻¹)。在3 000~2 800 cm⁻¹波段内拟合了5个脂肪族特征峰, 分别为—CH₃反对称伸缩振动(2 960 cm⁻¹), —CH₂反对称伸缩振动(2 926 cm⁻¹), —CH伸缩振动(2 890 cm⁻¹)以及对称—CH₃伸缩振动(2 870 cm⁻¹)和对称—CH₂伸缩振动(2 850 cm⁻¹)。在1 800~1 000 cm⁻¹波段内拟



合了8个含氧官能团和脂肪族特征峰,分别为羰基相关伸缩振动($1722, 1681, 1625\text{ cm}^{-1}$), $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动(1600 cm^{-1}), $-\text{CH}_3$ 变角振动($1487, 1386\text{ cm}^{-1}$), $-\text{CH}_2$ 变角振动(1444 cm^{-1})和 $\text{C}-\text{O}$ 类伸缩振动(1252 cm^{-1})。在 $900\sim700\text{ cm}^{-1}$ 波段内拟合了3个芳香族特征峰,均为芳香族—CH面外弯曲振动($870, 820, 760\text{ cm}^{-1}$)。

2.2.2 煤中氢键演变特征

氢键是煤中三维大分子网络交联的主要弱相互作用,带有孤对电子的O和N原子是煤中主要的氢键受体,而氢键供体主要以羟基和羧基为主。图5为不同煤样中各类氢键面积占氢键波段总面积的百分比。在对照组中的氢键含量占比最高的是 $\text{OH}-\text{OR}_2$ (34.27%),其次是 $\text{OH}-\text{OH}$ (27.17%)和环状氢键四聚体(17.89%),占比最少的是游离氢键(2.98%)。不同种类的氢键对维持煤的大分子结构完整性方面具有重要作用,这几类氢键强度排序为: $\text{OH}-\pi$ 氢键< $\text{OH}-\text{OH}$ 氢键< $\text{OH}-\text{OR}_2$ 氢键< $[\text{OH}]_4$ 氢键< $\text{OH}-\text{N}$ 氢键。

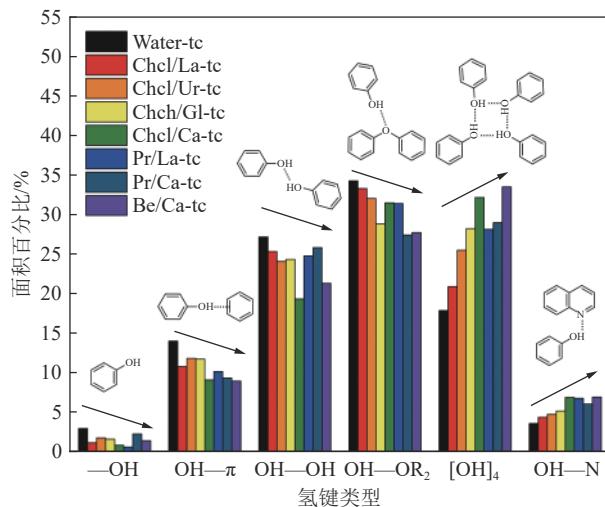


图5 不同煤样中氢键的相对面积比

Fig.5 Relative area ratio of hydrogen bonding in different coal samples

经过不同DES处理后,煤样中除了环状氢键四聚体和 $\text{OH}-\text{N}$ 氢键出现上升外,其余种类氢键均下降了,由此表明DES破坏了煤中的氢键网络结构,而 $\text{OH}-\pi$ 、 $\text{OH}-\text{OH}$ 和 $\text{OH}-\text{OR}_2$ 氢键的下降表明氢键强度越低的氢键越容易被破坏。煤中氢键网络的破坏将导致煤的大分子结构解体,宏观上表现为煤样粒径变小,孔隙率增加^[34]。游离氢键的减少和 $[\text{OH}]_4$ 以及 $\text{OH}-\text{N}$ 氢键的增加表明煤中氢键网络解体后,一部分被释放和解离的游离羟基被DES溶解,另一部分在DES脱除后又重新聚合成热稳定性更高的 $[\text{OH}]_4$

和 $\text{OH}-\text{N}$ 氢键。煤中氢键的演变规律表明,DES引发了煤中氢键网络的重排,从而增加了大分子网络的强度。

2.3 微观结构参数演变特征

表3记录了不同煤样的微观结构参数。对于芳香环缩合度 I_{DOC} ,DES处理煤样的 I_{DOC} 指数与原煤相差无几,表明DES的处理对煤中的芳香结构影响不大。对照组中脂肪烃与芳香烃相对丰度指数 I_{ANA} 为0.151,经过DES处理后 I_{ANA} 均得到增加,增幅在10%~37%,表明DES有效降低了煤中脂肪族的含量。同时,对照组中脂肪烃侧链比值为1.961,经过DES处理后的煤样中 I_{BOS} 指数降低,降幅处于9.38%~20.65%,表明DES处理后煤中脂肪烃侧链长度变短,芳香结构变得更紧凑。结合 I_{ANA} 和 I_{BOS} 指数的变化趋势,推测DES能够切断煤中不稳定的脂肪族环和与芳香族相连的脂肪族侧链,溶解部分被分解的烃类结构,然后在氢键重排的过程中将被切断的部分游离芳香结构聚合成大分子结构。

表3 不同煤炭样品的微观结构参数

Table 3 Microstructural parameters of different coal samples

样品	I_{DOC}	I_{ANA}	I_{BOS}	I_{AOF}
Water-tc	0.097	0.151	1.961	1.066
Chcl/La-tc	0.086	0.240	1.667	0.459
Chcl/Ur-tc	0.104	0.214	1.712	0.526
Chch/Gl-tc	0.080	0.172	1.556	0.822
Chcl/Ca-tc	0.094	0.197	1.766	0.630
Pr/La-tc	0.089	0.216	1.594	0.495
Pr/Ca-tc	0.100	0.196	1.747	0.771
Be/Ca-tc	0.089	0.184	1.777	0.610

根据两相模型^[41],煤中存在一定数目的被视为流动相的烃类和含氧化合物的低分子化合物,这些低分子化合物通过煤中氢键作用结合或镶嵌在煤大分子网络结构上。对照组含氧官能团相对丰度 I_{AOF} 指数为1.066,经过DES处理后煤中的主要含氧官能团均下降,下降幅度在22.88%~56.94%。这种减少是由于DES破坏了这些低分子化合物与煤之间的氢键,从而溶解了这些化合物。一方面,DES通过切断连接煤与低分子化合物之间的氢键溶出这些低分子化合物。另一方面,以有机酸为基础的HBA可以通过去质子化和质子化过程裂解芳香环和含氧官能团之间的连接键,从而将含氧侧链从芳香环上重新移除。根据空穴理论,这些被解离的活性结构通过氢键作用被容纳在DES组分之间的空隙中^[42],并随DES的去除而与

煤分离。

综上所述, 羟基、甲基和亚甲基是煤氧复合链式反应中的活性位点。DES 的处理降低了煤中羟基、脂肪族侧链以及其他含氧官能团, 这直接削弱了煤的低温氧化活性。

2.4 DES 对煤热力学的影响

2.4.1 质量损失规律

微观结构和活性官能团的变化将改变煤的宏观氧化与放热能力。图 6 为不同室温液态 DES 处理后煤样的 TG 与 DTG 曲线。DES 处理后的煤样与对照组呈现了相似的质量损失趋势, 但在不同的温度段内的质量损失程度不同, 表明 DES 处理影响了煤的氧化活性。根据图 6(a) 可知, 在 30~350 °C, 所有 DES 处理煤样的质量损失程度均小于对照组, 由此表明在经过 DES 处理后的煤样在该温度段内的氧化程度得到了抑制。通过图 6(b) 可知, 对照组在 625~700 °C 内存在一个质量损失台阶, 这个温度段内的质量损失可归因于煤中残余矿物质的燃烧。同样地, Chcl/Ur-tc 和 Chcl/Gl-tc 在该温度段内也出现了下降台阶, 而其他 DES 处理煤样未出现。所有 DES 处理煤样的最终

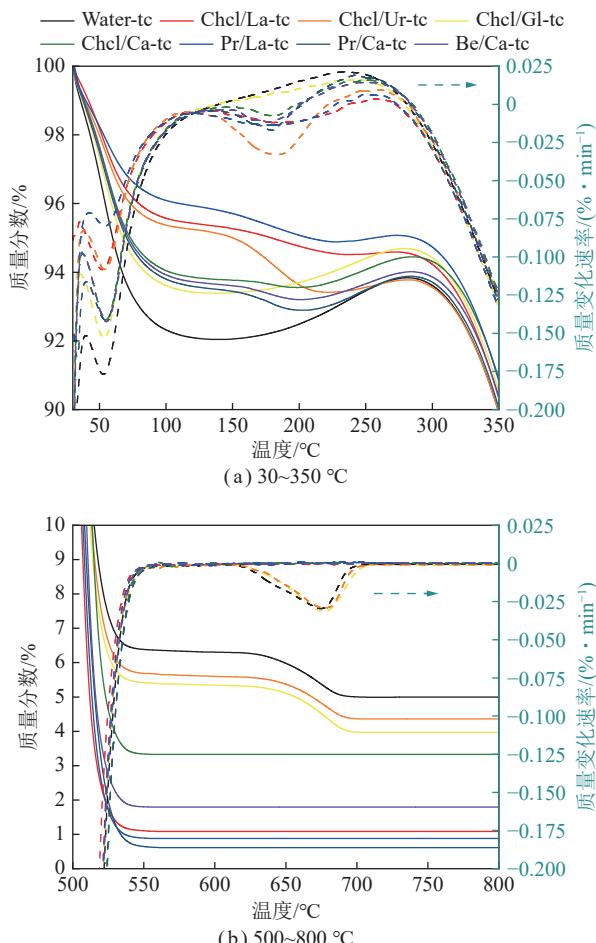
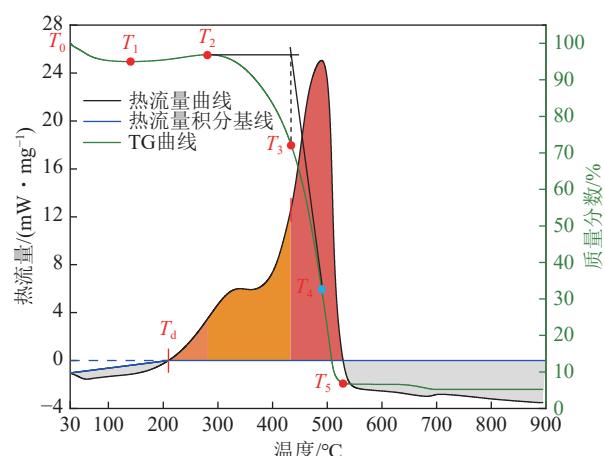


图 6 不同煤样的 TG-DTG 曲线

Fig.6 TG and DTG of different coal samples

剩余质量均低于对照组, 由此表明 DES 处理能够在一定程度上脱除煤样中不可燃烧的矿物质。

为进一步分析 DES 处理煤样不同阶段的氧化特性, 根据煤的质量损失特征划分了 6 个特征温度点, 如图 7 所示。 T_0 为同步热分析实验初始温度点。 T_1 为干裂温度点, 是煤中水分蒸发和吸附气体发生脱附至分解前质量分数达到极小值的温度。 T_2 为质量极大值温度点, 是煤氧结合使煤质量增加至最大点的温度。 T_3 为着火温度点, 是 TG 曲线上 T_2 温度点水平切线与热流量最大值对应的温度点 (T_4) 斜率切线相交所对应的温度, 代表煤开始燃烧。 T_5 为燃尽温度点, 是煤样完全燃烧后质量开始达到稳定不变时的温度。



注: T_d 为吸热阶段结束时对应的温度。

图 7 TG 和热流量在不同阶段的特征温度点

Fig.7 Characteristic temperature points of TG and heat flux in different phase

根据特征温度点, 煤的氧化燃烧过程可被划分为蒸发脱附阶段 (阶段 1, $T_0 \sim T_1$)、吸氧增重阶段 (阶段 2, $T_1 \sim T_2$)、热分解阶段 (阶段 3, $T_2 \sim T_3$)、燃烧阶段 (阶段 4, $T_3 \sim T_5$) 以及燃尽阶段 (阶段 5, $T_5 \sim 900$ °C)。不同煤样的氧化燃烧阶段分布如图 8 所示。

分析图 6、图 8 可知, DES 处理对煤样氧化燃烧阶段的影响主要体现在阶段 1 和阶段 2 内, 经过 DES 处理后的煤样的阶段 1 与阶段 2 对应的温度范围显著地被改变了。煤样在阶段 1 初期发生质量损失主要是煤中解吸脱附的吸附气体和蒸发的水分, 后期则是煤中脂肪烃和含氧官能团等侧链活性结构参与煤氧复合反应而被氧化, 氧化后产生气体造成质量损失。对照组在阶段 1 内损失质量为 7.96%, 而 DES 处理煤样中质量损失最小的是 Pr/Ca-tc, 质量损失为 5.12%, 质量损失最大的是 Pr/Ca-tc, 质量损失为 7.11%, DES 处理煤样的质量损失均小于对照组。同时, 对比 DES 处理煤样在对照组 T_1 温度点 (139.89 °C)

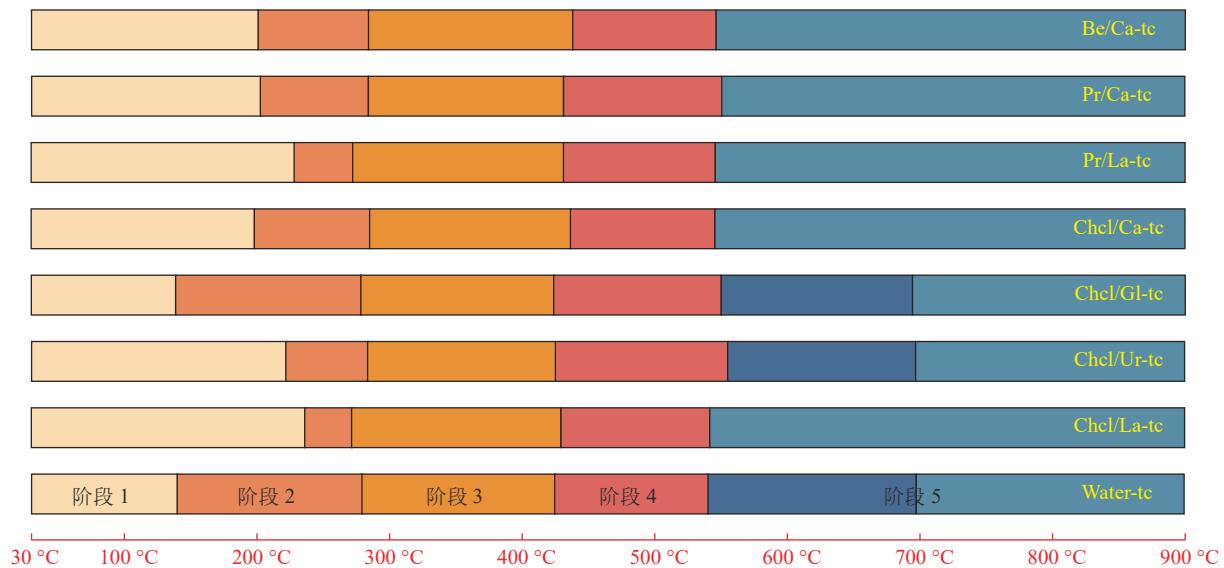


图 8 不同煤样的氧化燃烧阶段分布

Fig.8 Oxidation combustion stages of different coal samples

处质量分数可知,对照组质量损失明显大于 DES 处理煤样,这是因为 DES 处理后煤中侧链和含氧官能团减少,导致煤在该阶段内参与氧化反应的量变少,因此质量损失低于对照组。阶段 2 则为吸氧增重阶段,此阶段内煤与氧气发生化学吸附,煤的吸氧量高于煤氧化释放的气体产物,导致煤的质量上升。在阶段 2 中对照组的质量增量为 1.79%,DES 处理煤样中最大质量增量是 Chel/Gl-tc,质量增量为 1.31%,最小质量增量是 Chel/La-tc,质量增量为 0.07%,DES 处理煤样的质量增量均小于对照组。DES 处理后的煤分子结构缩短,孔隙率得到增加,但是吸氧量却减小,这可能是因为 DES 处理后煤样中参与吸氧反应的官能团减少了,抑制了煤对氧气的化学吸附。

DES 处理煤样与对照组在阶段 3 和阶段 4 的温度分布范围相差不大,表明 DES 处理并未改变煤的燃烧特性。阶段 5 的质量差异主要体现在煤中矿物质的质量。通过对最终剩余质量可知,DES 处理煤样的矿物质质量均低于对照组,这是因为 DES 破坏了煤的大分子网络结构间的氢键,使更多的矿物质能够与 DES 接触并被溶解,且由酸性 HBA 形成的 DES 对矿物质的脱除效果更好。

2.4.2 放热量变化规律

煤氧化过程中的反应热是衡量煤氧化程度最直观的参数^[43],通过对煤升温过程中不同温度段内热流量曲线进行定积分计算即可得到该温度段内单位质量煤样氧化所产生的热量。如图 7 所示,根据煤自燃的特征温度点可对应地将煤样氧化燃烧过程的放热阶段划分为 5 个阶段,其中在基线以下的面积区域为吸热,基线以上的面积区域为放热。图 9 为 DES 处理

煤样不同放热阶段的放热量对比。

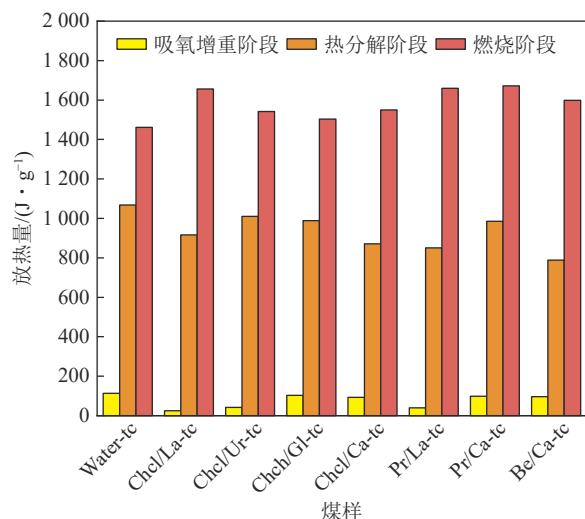


图 9 煤样在不同阶段的放热量

Fig.9 Heat release of coal samples at different stages

煤在低温阶段持续地发生氧化反应释放热量并导致热量积蓄是引发煤自燃的主要原因。煤在吸氧增重阶段和热分解阶段内的放热量可以直观地反映煤在低温氧化阶段的氧化能力和热分解特性。由图 9 可知,对照组在吸氧增重阶段内的放热量为 112.78 J/g,DES 处理煤样放热量最低的是 Chel/La-tc,放热量为 25.36 J/g,放热量最高的是 Chel/Gl-tc,放热量为 102.69 J/g,DES 处理煤样的单位放热量均小于对照组,减小幅度为 8.94%~77.51%。吸氧增重阶段放热量的减小可归因于 DES 的处理降低了煤中活性侧链的含量,从而抑制了煤的氧化强度。对照组在热分解阶段的放热量为 1 067.88 J/g,DES 处理煤样放热量最低的是 Be/Ca-tc,放热量为 788.05 J/g,放热量最

高的是 Chcl/Ur-tc, 放热量为 1 010.2 J/g。DES 处理煤样的单位放热量均小于对照组, 减小幅度为 5.40% ~ 26.20%。热分解阶段中煤热分解放热量的减小可能是 DES 的处理使煤中氢键重排, 促使部分热稳定性低的氢键重组为热稳定更高的氢键 ($[\text{OH}]_4$ 和 $\text{OH}-\pi$), 导致断键所需的热量增加。在燃烧阶段 DES 处理煤样的燃烧热均大于对照组的燃烧热, 这可能是 DES 破坏了煤的大分子结构并溶解了煤中的矿物质, 导致相同质量煤样中可燃成分高于原煤, 这说明 DES 的处理在一定程度上提高了煤的燃烧品质。

综上所述, 筛选的 7 类室温液态 DES 有效地削弱了煤的低温氧化反应, 具有抑制煤自燃的作用。

3 DES 对煤理化性质的改性机理

3.1 DES 氢键网络强度计算

3.1.1 氢键键能计算方法

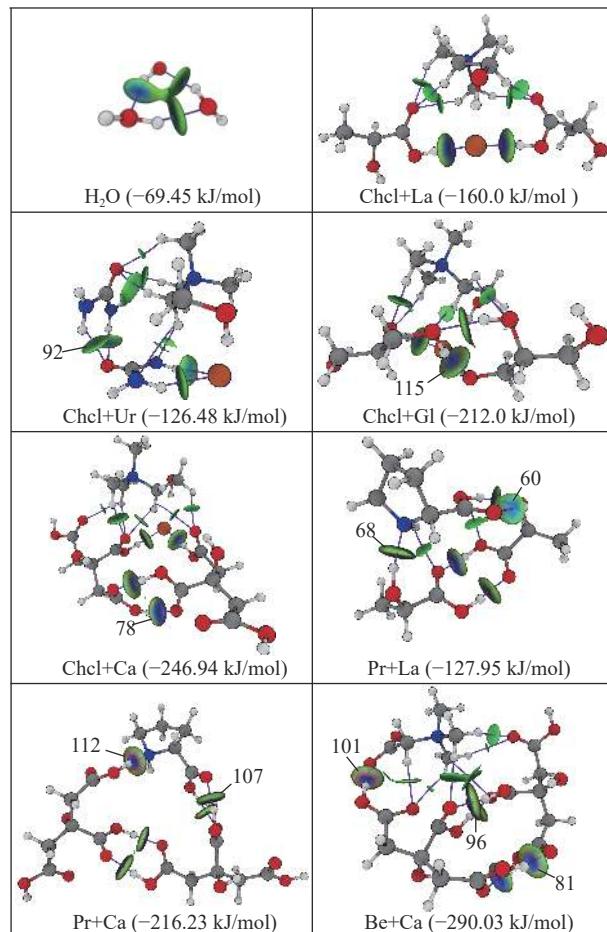
通过上述表征研究可知, 所有不同组成种类的 DES 均改变了煤的理化性质, 但不同 HBA 和 HBD 组合形成的 DES 对煤微观结构和氧化放热的影响程度不同。而氢键网络是连接 HBA 和 HBD 使之形成 DES 的主要原因, 氢键网络的强度决定了 DES 的性质, 因此 DES 中的氢键是改性的关键。为进一步揭示不同 DES 对煤氧化放热抑制差异的影响机理, 使用 IGMH 方法对 HBA 与 HBD 间的相互作用类型进行了可视化。根据 AIM 理论中的键临界点 (BCP) 概念, 能够形成氢键的分子间存在一条通过临界点将 2 个原子连接起来的键路径, 其强度可由 BCP 处的电子密度计算。氢键 BCP 处的电子密度普遍介于 0.002 ~ 0.035 之内, 电子密度的拉普拉斯值普遍介于 0.024 ~ 0.139 之内^[44-45]。由此, 对于中性氢键, 其键能可由式 (5) 计算^[46], 即

$$\Delta E \approx -223.08\rho_{\text{BCP}} + 0.742 \quad (5)$$

其中, ρ_{BCP} 为键临界点处的电子密度。图 10 为不同 DES 在电子密度为 0.01 的等值面处的 IGMH 示意, 图中紫色线条为氢键键径。

3.1.2 DES 氢键网络分析

DES 间的氢键形成主要是静电作用的结果, 即氢键供体中电负性较强的原子通过诱导效应使得相邻氢原子带有一定正电性, 从而与氢键受体通过静电作用等相互吸引形成。根据图 1 中 HBA 和 HBD 的静电势分布可知, HBA 和 HBD 均存在与强电负性原子相连的氢原子, 因此在 DES 结构中形成了 HBA-HBD 分子间氢键和 HBA-HBA 分子间氢键。分析图 11 可知, 在以 Chcl 作为氢键受体的 DES 中, Chcl 与 La 之



注: 92、115……为编号。

图 10 不同 DES 的氢键分布

Fig.10 Hydrogen bond distribution of different DES

间形成了 7 条氢键, 氢键总键能为 -160.00 kJ/mol 。Chcl 与 Ur 之间形成了 9 条氢键, 氢键总键能为 -126.48 kJ/mol 。Chcl 与 Gl 之间形成了 7 条氢键, 氢键总键能为 -212.00 kJ/mol 。Chcl 与 Ca 之间形成了 10 条氢键, 氢键总键能为 -246.94 kJ/mol 。由于在 Chcl 中氯原子电负性最强, 属于主要的氢键受体作用位点, 因此 Chcl 形成的 DES 中键能最大的氢键均为与氯原子连接的氢键。对于 HBA 之间形成的氢键, 通过对 Chcl/Ur 中编号 92 (-16.23 kJ/mol), Chcl/Gl 中编号 115 (-33.80 kJ/mol) 和 Chcl/Ca 中编号 78 (-38.32 kJ/mol) 可知, 羧酸间形成的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键强度最大, 羟基中的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 次之, 氨基中 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 最小。在以 Pr 作为氢键受体的 DES 中, Pr 与 La 之间形成了 7 条氢键, 氢键总键能为 -127.94 kJ/mol 。Pr 与 Ca 之间形成了 5 条氢键, 氢键总键能为 -216.23 kJ/mol 。Pr 中的氢键受体主要位点为羧酸结构中的 O 原子和环结构上的 N 原子。O 原子位点与 La 和 Ca 中的羧酸结构中的 H 原子形成的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键键能分别为 -22.55 kJ/mol (编号 60) 和 -48.24 kJ/mol

(编号 133)。N 原子位点与 La 和 Ca 形成的 O—H···N 氢键键能分别为 -40.0 kJ/mol (编号 68) 和 -64.64 kJ/mol (编号 112), 由此表明, HBA 中羧酸基团数量越多, 形成的相同氢键类型键能越大。Be 与 Ca 之间形成了 9 条氢键, 氢键总键能为 -290.03 kJ/mol 。Be 中的氢键

受体位点为带形式负电荷的氧原子, 与 Ca 形成的 O—H···O 氢键键能为 -64.76 kJ/mol (编号 101)。而 HBA 间氢键主要是由羧酸间的二聚体形成的, 氢键键能在 -43.38 kJ/mol (编号 81) 和 -64.72 kJ/mol (编号 96) 之间。

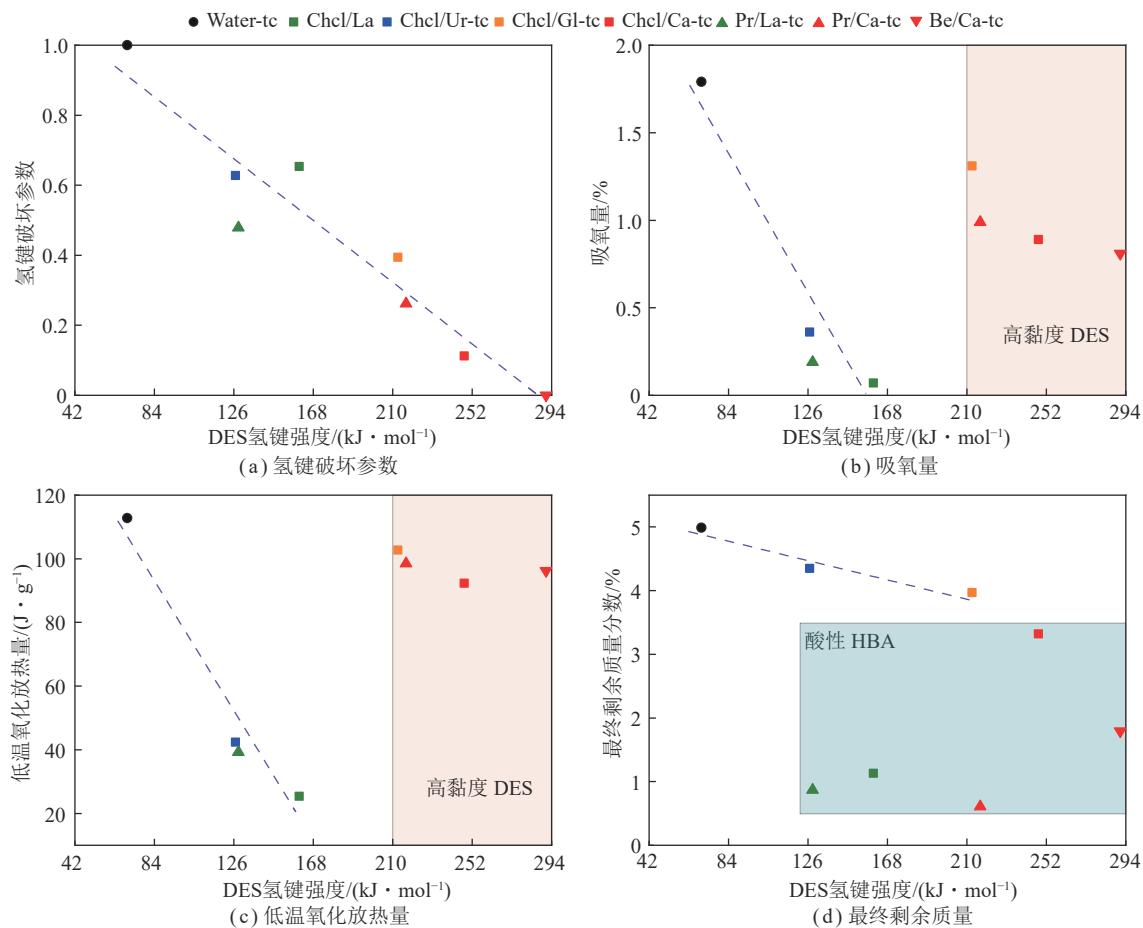


图 11 DES 的氢键强度与煤的理化性质参数之间的相关性

Fig.11 Correlation relationship between the hydrogen bond strength of DES and various physicochemical properties parameters of coal

因此, HBD 中氢键受体位点的数量越多、电负性越强, DES 中与 HBA 形成的氢键就越强。在 HBA 中, 羧酸中羟基形成氢键的能力大于羟基和氨基。

3.2 DES 氢键强度与煤理化性质的关联性

为定量研究 DES 的氢键强度对煤理化性质的影响, 分别选取了氢键破坏参数, 用 TG 曲线中吸氧增重阶段的吸氧量及 DSC 曲线中吸氧增重阶段的放热量和 TG 曲线中的最终燃烧质量来表征煤的不同理化性质, DES 中氢键强度对煤不同理化性质的影响程度如图 11 所示。

根据图 5 中氢键相对含量变化规律可知, DES 处理后煤中 OH—π、OH—OH 以及 OH—OR₂ 这 3 类氢键的下降了表明 DES 破坏了煤中大分子结构网络中的氢键。为此, 定义了煤中氢键破坏参数 I_{CST} 来表征

DES 处理对煤中氢键结构的破坏程度:

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{\text{CST}} = \frac{A_{3542} + A_{3432} + A_{3315}}{A_{3700 \sim 3000}} \\ I_{\text{CST}} = \frac{A_{\text{CST}} - \min(A_{\text{CST}})}{\max(A_{\text{CST}}) - \min(A_{\text{CST}})} \end{array} \right. \quad (6)$$

式中, A_{CST} 为 OH—π、OH—OH 以及 OH—OR₂ 氢键特征峰的面积和与氢键总面积的比值; I_{CST} 为 A_{CST} 的归一化处理后的值, I_{CST} 越小代表煤中氢键被破坏程度越高。

图 11(a) 为氢键强度与氢键破坏参数之间的关联性。DES 的氢键强度与煤中氢键结构破坏参数具有良好的线性关系, 即 DES 的氢键强度越大, 被 DES 处理后的煤中氢键网络被破坏的程度越高。这是因为氢键具有饱和性, DES 与交联煤大分子网络的氢键之间发生的是竞争性的氢键作用^[47]。与煤中的氢键相

比, DES 的氢键能量越大, 就越能有效地与煤中的氢键供体和受体竞争性结合, 从而破坏煤中原有的氢键。而如果氢键能量较弱则无法有效插入芳香环结构之间的氢键, 煤中氢键网络的被破坏程度较弱。另一方面, 氢键强度越大的 DES 团簇分子结构越复杂, 其空间位阻也大于其他 DES。当 DES 分子吸附在煤表面时会减小煤分子结构中的立体空间, 增加空间位阻, 而醚类氢键比自联型氢键更容易受到空间位阻的影响而分解。因此 Ca 系 DES 对煤中氢键破坏和重排的影响最大。

煤在吸氧增重阶段的吸氧量和放热量反映了煤的低温氧化能力。图 11(b) 为氢键强度与吸氧量之间的关联性, 吸氧量与氢键强度之间存在局部性相关, 具体表现为, 在 69.45~160.0 kJ/mol 氢键强度范围内, 吸氧量与氢键强度呈负相关性, 氢键强度越大, 吸氧量越少。而在氢键强度大于 246.94 kJ/mol 的部分维持高吸氧量的状态, 吸氧量均大于低氢键强度部分。吸氧增重阶段中煤与氧气发生化学吸附, 生成过氧络合物。吸氧量的减少表明煤中活性侧链减少, 这是 DES 对煤中活性侧链破坏和溶解的结果。氢键强度越大, 破坏煤中活性侧链的能力越强, 但过强的氢键强度又会抑制 DES 对活性侧链的溶解。这是因为 DES 的黏度与氢键强度呈正相关性, 氢键强度越大, DES 的黏度越高, 流动性就越差, 越难以进入解离后的芳香环内部, 导致 DES 无法有效接触活性侧链。相反, 分子结构越小的 DES 越容易进入煤分子内部, 接触并溶解的活性侧链也越多。

图 11(c) 为氢键强度与低温氧化放热量之间的关联性。低温氧化放热量与氢键强度之间的变化规律和吸氧量一致, 活性侧链的减少导致煤低温氧化过程中放热量的减少。这也表明, 虽然 DES 通过破坏煤中氢键减小了煤的粒径, 增加了孔隙率, 但由于活性侧链的减少并未导致低温氧化程度加强。煤低温氧化能力与氢键强度的局部关联性表明寻找适宜氢键强度的 DES 组分是抑制煤的低温氧化的关键。DES 的氢键强度在 69.45~160.0 kJ/mol 内阻化效果持续增加, 而在氢键强度大于 246.94 kJ/mol 后表现为阻化效果衰退, 2 者之间存在一个临界值使阻化效果达到最佳。同时考虑到过大的黏度不利于井下运输和裂隙煤炭体的渗流, 合理的 DES 氢键强度应该控制在 69.45~160.0 kJ/mol。

煤的 TG 曲线中最终剩余质量可以反映 DES 对煤中难燃物质的脱除能力。图 11(d) 为 DES 氢键强度与煤中矿物质剩余质量的对应关系。矿物质剩余

质量与氢键强度之间也呈现了局部相关性, 但与煤低温氧化能力不同的是, 所有由有机酸(乳酸、柠檬酸)作为 HBA 的 DES 均表现出较强的难燃物质脱除能力, 这可能是因为酸性溶液能破坏煤分子中如 Si—O—Si 等矿物质的特征结构, 促进了这部分难燃矿物质的溶解。因此, HBD 与 HBA 均为酸类的脯氨酸基 DES 具备最强的脱除能力。对于非酸类 DES, 其脱除能力则随氢键强度的增强而增加。

3.3 DES 抑制煤自燃机理

结合 DES 处理后煤样的微观官能团变化及宏观质量损失和放热规律, 以及氢键网络的差性质, 以煤中具有特征性的芳香结构为例推导了 DES 抑制煤自燃的机理如图 12 所示。

DES 对煤低温氧化特性的改性可分为 3 个步骤, 即氢键网络破坏、活性成分溶解和氢键重排。图 12(a) 显示了 DES 对煤中氢键网络的破坏过程。DES 与煤表面接触后将竞争性地和煤中氢键供体和受体分别形成新的“DES—煤”氢键来破坏煤中原生氢键。这个过程中 DES 被视为“氢键剪刀”以切割连接煤大分子结构的低强度氢键, 使煤的大分子结构解离成更小的芳香结构。煤的大分子网络被打开后, DES 分子进入到芳香环内部与包覆在芳香环内部的矿物质和低分子化合物充分接触。图 12(b) 显示了 DES 对煤中活性结构的溶解过程。对于芳香结构上的活性侧链(—OH、醚键、亚甲基等), DES 首先通过形成氢键连接官能团中活性位点, 然后 HBA 通过给出活性质子实现质子化和去质子化过程裂解连接着官能团和芳香结构的化学键^[48], 进一步缩合煤的分子结构。对于以氢键的形式连接在芳香结构中的低分子化合物, DES 同样使用“氢键剪刀”的原理切割低分子化合物的氢键使低分子化合物重回游离态。这些被解离的游离活性结构, 矿物质和低分子化合物通过氢键作用和范德华作用被 DES 分子溶出, 储存在 HBA 和 HBD 分子间的空腔中。最后, 在水溶液和离心作用下 DES—煤氢键被破坏, 煤中氢键被重排。图 12(c) 显示了煤中氢键的重排过程。DES 脱出后, 被裁剪的短链芳香结构在氢键的作用下重新连接形成了热稳定性更高的煤中氢键([OH]₄OH—N), 煤的大分子网络被修复。

综上所述, 通过 DES 的处理, 煤中活性侧链结构被溶出, 抑制了煤的低温氧化过程。氢键破坏—重排过程中低热稳定性氢键转换为高热稳定性氢键, 提高了煤的断键温度, 减少了煤的低温放热量。

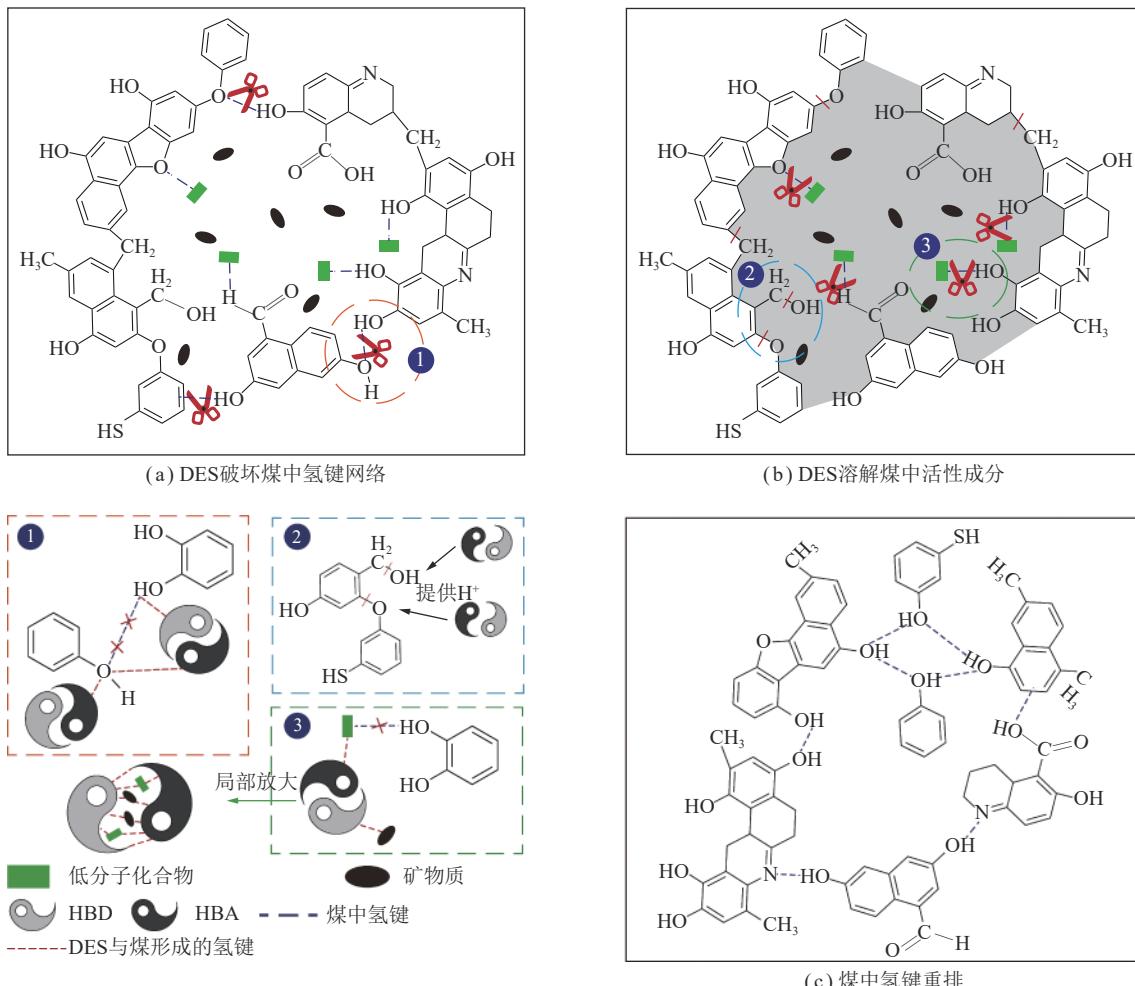


图 12 DES 抑制煤自燃的机理

Fig.12 Mechanisms of DES inhibiting coal spontaneous combustion

4 结 论

(1) 氢键强度是 DES 改性煤的关键。所筛选的 7 种室温 DES 的氢键强度为 $126.48\sim290.03\text{ kJ/mol}$, 处理后的煤样的低温氧化能力和放热量均得到了抑制。

(2) DES 能作为氢键剪刀切割煤中维持大分子结构的低强度氢键, 破坏煤的大分子网络。进入大分子网络内部的 DES 通过溶出大分子网内的低分子化合物和活性侧链结构降低煤低温氧化过程中的吸氧量并削弱低温氧化强度。并在氢键破坏—重排过程中使解离的芳香结构之间形成热稳定性更高的环状氢键四聚体和 OH—N 氢键以提升煤的断键温度, 降低了煤热分解过程中的放热量。

(3) DES 通过与煤中氢键供体和受体形成竞争性的 DES—煤氢键破坏煤中氢键网络。煤中氢键网络的破坏程度与 DES 中氢键强度呈正相关关系, 但过大的氢键强度导致的高黏度不利于 DES 在煤中渗流扩散。因此, 用于抑制煤自燃的低共熔溶剂的氢键强度大小应控制在 $69.45\sim160.00\text{ kJ/mol}$ 。

参考文献(References):

- [1] ZHANG F, LU J, CHEN L. When green recovery fails to consider coal pushback: exploring global coal rebounds, production, and policy retrenchment post covid-19[J]. Energy Research & Social Science, 2023, 101: 103142.
- [2] 王德明. 煤矿热动力灾害及特性[J]. 煤炭学报, 2018, 43(1): 137-142.
- [3] 周福宝. 瓦斯与煤自燃共存研究 (I): 致灾机理[J]. 煤炭学报, 2012, 37(5): 843-849.
- [4] 邵昊, 蒋曙光, 吴征艳, 等. 二氧化碳和氮气对煤自燃性能影响的对比试验研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(11): 2244-2249.
- [5] SHAO Hao, JIANG Shuguang, WU Zhengyan, et al. Comparative research on the influence of dioxide carbon and nitrogen on performance of coal spontaneous combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(11): 2244-2249.
- [6] YANG Y, LI Z, SI L, et al. Consolidation grouting technology for

- fire prevention in mined-out areas of working face with large inclined angle and its application[J]. *Fire and Materials*, 2017, 41(6): 700–715.
- [6] SUN L, LV X, LIU N, et al. Spontaneous coal combustion prevention mechanisms of thermosensitive composite hydrogel: An experimental study[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125796.
- [7] FAN X, MA L, SHENG Y, et al. Experimental investigation on the characteristics of XG/GG/HPAM gel foam and prevention of coal spontaneous combustion[J]. *Energy*, 2023, 284: 128710.
- [8] LU Y, LIU Y, SHI S, et al. Micro-particles stabilized aqueous foam for coal spontaneous combustion control and its flow characteristics[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 139: 262–272.
- [9] YANG F, LU Y, YAN Z, et al. Colloidal particle-stabilized foam to control the coal spontaneous combustion: Stability mechanism analysis and extinguishing properties[J]. *Energy and Fuels*, 2020, 34(11): 14822–14831.
- [10] QI X, CHEN L, XIN H, et al. Reaction mechanism and thermodynamic properties of aliphatic hydrocarbon groups during coal self-heating[J]. *Energy and Fuels*, 2018, 32(10): 10469–10477.
- [11] CHEN L, QI X, ZHANG Y, et al. Reaction activity and mechanism of R-3-CH structure oxidation in coal self-heating[J]. *Fuel*, 2021, 290: 119797.
- [12] CHEN L, QI X, TANG J, et al. Reaction pathways and cyclic chain model of free radicals during coal spontaneous combustion[J]. *Fuel*, 2021, 293: 120436.
- [13] LI H, SHEN X, LU J, et al. Experimental and quantum chemical investigation on the inhibitory effects of resveratrol on coal spontaneous combustion[J]. *Fuel*, 2023, 354: 129297.
- [14] HUANG Z, LIU X, GAO Y, et al. Experimental study on the compound system of proanthocyanidin and polyethylene glycol to prevent coal spontaneous combustion[J]. *Fuel*, 2019, 254: 115610.
- [15] ZHANG X, YU C, GAO F, et al. Study on the mechanism of antioxidants affecting the spontaneous combustion oxidation of coal[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(3): 3396–3403.
- [16] GUO S, YAN Z, YUAN S, et al. Inhibitory effect and mechanism of L-ascorbic acid combined with tea polyphenols on coal spontaneous combustion[J]. *Energy*, 2021, 229: 120651.
- [17] HUANG Z, YU R, DING H, et al. Preparation and properties of tea polyphenol nanofoamed gel for preventing coal spontaneous combustion[J]. *Energy*, 2023, 284: 128533.
- [18] XUE D, HU X, CHENG W, et al. Carbon dioxide sealing-based inhibition of coal spontaneous combustion: A temperature-sensitive micro-encapsulated fire-retardant foamed gel[J]. *Fuel*, 2020, 266: 117036.
- [19] BAI Z, DENG J, WANG C, et al. Effect of anions in ionic liquids on microstructure and oxidation characteristics of lignite[J]. *Fuel*, 2023, 339: 127446.
- [20] DENG J, BAI Z J, XIAO Y, et al. Thermogravimetric analysis of the effects of four ionic liquids on the combustion characteristics and kinetics of weak caking coal[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 277: 876–885.
- [21] CUI F S, BIN Laiwang, SHU C M, et al. Inhibiting effect of imidazolium-based ionic liquids on the spontaneous combustion characteristics of lignite[J]. *Fuel*, 2018, 217: 508–514.
- [22] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060–11082.
- [23] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. *Chemical Communications*, 2003(1): 70–71.
- [24] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29): 9142–9147.
- [25] SHEN Y, ABEDIN R, HUNG F R. On the performance of confined deep eutectic solvents and ionic liquids for separations of carbon dioxide from methane: Molecular dynamics simulations[J]. *Langmuir*, 2019, 35(10): 3658–3671.
- [26] CANDIA-Lomeli M, COVARRUBIAS-Garcia I, AIZPURU A, et al. Preparation and physicochemical characterization of deep eutectic solvents and ionic liquids for the potential absorption and biodegradation of styrene vapors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129835.
- [27] QUINTANA A A, SZTAPKA A M, SANTOS Ebinuma V D C, et al. Enabling sustainable chemistry with ionic liquids and deep eutectic solvents: a fad or the future?[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(37): e202205609.
- [28] YU Y, LI J, HUANG R, et al. Hydrogen bond network reconstruction of lignite for efficient moisture removal via deep-eutectic-solvent-assisted hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2023, 334: 126653.
- [29] LI J, YU Y, HUANG R, et al. Combustion performance of lignite after efficient upgrading via deep eutectic solvent-assisted hydrothermal dewatering[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2023, 18(3): e2885.
- [30] FATMA T, BANERJEE T. Wet beneficiation characteristics of indian bituminous coal with low cost choline chloride based deep eutectic solvents[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2022, 42(3): 863–877.
- [31] DWIVEDI A, DWIVEDI A, KUMAR A. Investigations of coal beneficiation by using choline chloride and urea-based deep eutectic solvent, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2023, 43(3): 423–435.
- [32] 胡定凯, 王强, 张迎霜, 等. 氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂萃取煤焦油中酚类化合物机理探究[J]. *中国科学: 化学*, 2023, 53(8): 1539–1549.
- HU Dingkai, WANG Qiang, ZHANG Yinshuang, et al. Exploration of the mechanism for the extraction of phenolic compounds in model coal tar by choline chloride: Ethylene glycol deep eutectic solvents[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2023, 53(8): 1539–1549.
- [33] 易兰, 李文英, 冯杰. 离子液体/低共熔溶剂在煤基液体分离中的应用[J]. *化工进展*, 2020, 39(6): 2066–2078.
- YI Lan, LI Wenying, FENG Jie, et al. Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in the separation of coal-based liquids[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(6):

2066–2078.

- [34] YI L, LIU H, CHEN J, et al. Effects of deep eutectic solvents pre-treatment on coal physicochemical characteristics[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2023, 45(3): 7019–7030.
- [35] LI Shang, NI Guanhua, NIE Baisheng, et al. Microstructure characteristics of lignite under the synergistic effect of oxidizing acid and ionic liquid [bmim][Cl][J]. *Fuel*, 2021, 289: 119940.
- [36] LU Tian. Molclus program, Version 1.1[Z]. (2023–10–01) <http://www.keinsci.com/research/molclus.html>.
- [37] BANNWARTH C, EHLERT S, GRIMME S. GFN2-xTB—an accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2019, 15(3): 1652–1671.
- [38] LU Tian, CHEN Feiwei. Multiwfns: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [39] LU T, CHEN Q. Independent gradient model based on hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2022, 43(8): 539–555.
- [40] 郝盼云, 孟艳军, 曾凡桂, 等. 红外光谱定量研究不同煤阶煤的化学结构[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(3): 787–792.
HAO Panyun, MENG Yanjun, ZENG Fangui, et al. Quantitative study of chemical structures of different rank coals based on infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(3): 787–792.
- [41] GIVEN P H, MARZEC A, BARTON W A, et al. The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals: A debate[J]. *Fuel*, 1986, 65(2): 155–163.
- [42] XU P, SHANG Z, ZHANG W, et al. Efficient capture of benzene and its homologues volatile organic compounds with pi electron donor-based deep eutectic solvent: Experimental and computational thermodynamics[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 377: 121498.
- [43] 贾海林, 崔博, 焦振营, 等. 基于 TG/DSC/MS 技术的煤氧复合全过程及气体产物研究[J]. 煤炭学报, 2022, 47(10): 3704–3714.
JIA Hailin, CUI Bo, JIAO Zhenying, et al. Study on the whole process and gas products of coal-oxygen complex reaction based on TG/DSC/MS technology[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(10): 3704–3714.
- [44] KOCH U, POPELIER P L A. Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(24): 9747–9754.
- [45] WIBERG K B, BADER R F W, LAU C D H. Theoretical analysis of hydrocarbon properties. 1. Bonds, structures, charge concentrations, and charge relaxations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(4): 985–1001.
- [46] EMAMIAN S, LU T, KRUSE H, et al. Exploring nature and predicting strength of hydrogen bonds: A correlation analysis between atoms-in-molecules descriptors, binding energies, and energy components of symmetry-adapted perturbation theory[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2019, 40(32): 2868–2881.
- [47] TONG Z, WANG W, ZENG S, et al. Hydrogen bond reconstruction strategy for eutectic solvents that realizes room-temperature dissolution of cellulose[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(22): 8760–8769.
- [48] ZHANG Y, REN H, LI B, et al. Mechanistic insights into the lignin dissolution behavior in amino acid based deep eutectic solvents[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 124829.