

文章编号: 0253 - 9993(2005)01 - 0053 - 05

TG - DTA - FTIR 技术对煤氧化过程的规律性研究

何启林¹, 王德明²

(1. 安徽理工大学 资源管理与开发工程系, 安徽 淮南 232001; 2. 中国矿业大学 能源与安全工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘 要: 利用 TG - DTA - FTIR 联用技术, 测定煤升温氧化过程不同阶段起始温度、吸氧量、放热量、释放气体初温与成分以及燃点等参数, 提出了用某个温度下煤的吸氧量或在整个氧化阶段总吸氧量来表示煤的自然倾向性高低的不合理性; 给出了用 100 ~ 200 温度段的吸氧速率 q_T 指标进行煤自燃倾向性高低评判方法。

关键词: TG - DTA - FTIR 联用技术; 氧化过程; 煤自燃倾向性

中图分类号: TQ531.6 **文献标识码:** A

Comprehensive study on the rule of spontaneous combustion coal in oxidation process by TG - DTA - FTIR technology

HE Qi-lin¹, WANG De-ming²

(1. Department of Resources and Management Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. School of Mineral and Energy Resources Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Introduced the combined technology of TG - DTA - FTIR to measure the following parameters at different phases: the moisture content of coal, the initial temperature, the quantity of absorbed oxygen, the quantity of released heat, the initial temperature and component of released gas and ignition point and so on. Advanced that it is irrational to show the susceptibility of spontaneous combustion of coal with the quantity of absorbed oxygen at some temperature or the total absorbed oxygen at some oxidation phase. Gave the estimated method that showed the susceptibility of spontaneous combustion of coal with the absorbed rate of oxygen (q_T) at 100 ~ 200 .

Key words: combined technology of TG - DTA - FTIR; oxidation process; coal's spontaneous susceptibility

TG - DTA 曲线是反映煤的质量、放热量随温度(时间)的变化, 通过对 TG - DTA 曲线各温度段的分析, 可了解到煤的水分含量、吸氧量、吸氧速率与燃点等参数; 红外光谱技术(FTIR) 可用于测定煤在升温过程中释放的气体成分与初温, 将 TG - DTA - FTIR 技术联用, 可获得煤炭氧化过程中更多的信息, 该联用测试技术无疑是研究煤炭自燃过程的有效手段^[1,2]。

1 实 验

(1) 实验设备 利用德国的 NETZS SCHEME STA 409C 型热天平及 Nicolet 型红外光谱仪。此次共作了 60 个煤样, 为便于在同一图上对不同煤氧化过程中反映的信息进行比较, 相近的煤样未列出(因随机软件一次只能打开 8 个实验结果), 本文中只列出 8 种煤样的实验结果。

收稿日期: 2004 - 04 - 07

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目(2001CB409600)

作者简介: 何启林(1963 -), 男, 安徽无为, 工学博士, 副教授。Tel: 0554 - 6631213, E-mail: hql-12345@163.com

(2) 样品制备 将新采的煤样, 剥去外层煤, 取其煤芯研磨后, 筛选粒径为 60 目以下的煤粉进行分析。煤质分析与元素分析是在中国矿业大学化工实验室和浙江大学热能研究所进行的, 实验结果见表 1。

表 1 实验煤样的煤质与元素分析

Table 1 Coal quality and elements analysis of experiment coal samples

煤样 编号	煤 样	工业分析/ %				$Q_{\text{net, ad}}$ / J g^{-1}	元素分析/ %				
		M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}		$w(\text{C}_{\text{ad}})$	$w(\text{H}_{\text{ad}})$	$w(\text{N}_{\text{ad}})$	$w(\text{S}_{\text{t, ad}})$	$w(\text{O}_{\text{ad}})$
1	大屯孔庄烟煤 (8 煤)	1.52	5.75	35.81	57.83	28 674	77.27	4.58	1.33	0.52	10.04
2	大屯徐庄烟煤 (7 煤)	1.49	17.51	37.91	44.09	28 744	69.34	3.99	1.45	0.24	11.08
3	枣庄柴里烟煤	1.51	7.15	37.36	54.98	27 656	75.55	4.73	1.29	0.63	10.15
4	兖洲东滩烟煤	2.61	10.19	37.32	50.88	27 446	67.93	3.88	1.11	0.37	10.48
5	大屯孔庄烟煤 (7 煤)	1.51	17.85	31.08	49.56	26 046	63.66	3.94	1.23	0.84	10.97
6	淮南潘三气焦煤	2.23	11.67	33.01	53.09	28 684	68.56	3.98	1.48	0.26	11.28
9	淮北百善无烟煤	1.63	7.20	8.59	83.58	33 500	87.12	3.34	1.37	0.27	1.07
10	龙口白皂矿褐煤	25.05	2.91	30.41	41.63	22 236	54.92	2.96	1.63	0.37	12.16

(3) 试验条件 为研究煤在低温氧化过程中的氧化放热性能, 本次实验采用低温慢、高温快的变升温速率给煤加热, 即 20~200 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 200~800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 试样含水量为天然含水量, 样品质量为 5 mg; 实验在空气中进行, 空气流量为 50 mL/min。

2 实验结果与分析

2.1 用热重技术测定煤在升温过程中的有关参数

实验表明, 不同煤种煤的受热氧化分解曲线 (TG-DTA 曲线) 趋势相同。TG 和 DTA 曲线分别反映了煤受热过程中煤的失重率和煤放热量随温度的变化关系, 现以 1 号煤为例 (图 1) 来说明煤受热分解过程组成部分。由文献 [3] 并结合实验结果将煤从吸氧氧化到燃烧的整个过程分为水分蒸发失重阶段 (起始温度 $T_0 \sim T_1$)、吸氧增重阶段 ($T_1 \sim T_2$)、煤受热分解阶段 ($T_2 \sim T_3$)、燃烧阶段 ($T_3 \sim T_4$) 和燃尽阶段 ($T > T_4$) 5 个阶段, 其中 T_1 为水分蒸发尽的温度, T_2 为开始热解所对应的温度, T_3 为燃点, T_4 为燃烧完全所对应的温度。图 2 为不同的煤种 TG-DTA 曲线, 根据以上划分原则, 从图 2 中读出 8 个煤样各阶段所对应的温度范围以及其它参数, 见表 2。

2.2 煤在不同热解阶段所表现出的规律性

从表 2 和图 2 可知, 在水分蒸发失重阶段, 煤的外在和内在水分都被蒸发, TG 曲线降低, DTA 曲线表现为吸热峰, 不同煤种温度变化范围 $T_1 = 83.7 \sim 99.0$ $^{\circ}\text{C}$ 。在水分蒸发阶段, 煤吸氧 (增重), 同时, 水分蒸发 (失重), 但水分蒸发的失重量要比吸氧增重量大得多, 故可近似认为煤在 T_1 前失重量为煤中水分含量^[3], 因此, 用 TG 曲线求不出 T_1 温度前煤在升温过程中的吸氧量 (可通过其它仪器测定)。煤在吸氧增重阶段, 由于水分蒸发后煤的孔隙增多和自由面增大, 温度升高,

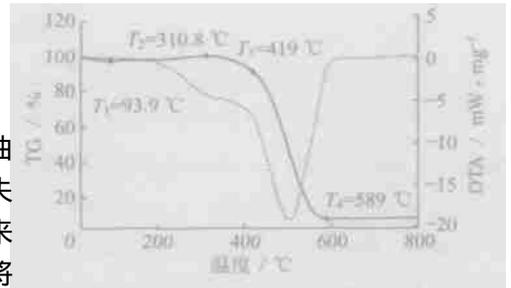


图 1 煤的整个氧化热解过程曲线

Fig. 1 Curves of TG-DTA of all process of coal oxidation

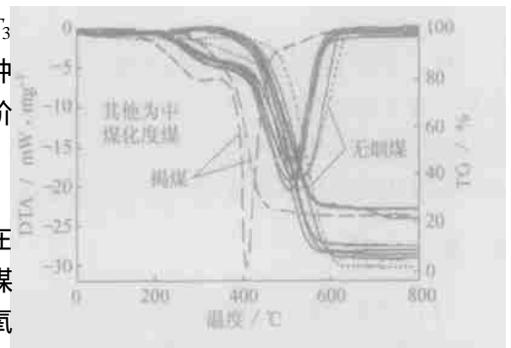


图 2 不同煤种的氧化热解 TG-DTA 曲线

Fig. 2 Curves of TG-DTA of different coal in their oxidation

表 2 煤热解过程中各阶段所对应的温度以及其它参数

Table 2 Temperature and other parameters corresponding to all phases of coal heating

煤样 编号	水分蒸发		吸氧增重阶段		受热分解阶段		燃烧阶段
	阶段	$T_1/$	$T_2/$	总吸氧量/ mg	$T_3/$	分解质量/ $%$	$T_4/$
1	93.9	310.8	0.34	419	10.8	589	
2	94.8	308.0	0.26	410	10.1	589	
3	94.4	309.5	0.44	419	12.6	601	
4	98.1	287.8	0.31	403	9.2	579	
5	94.0	299.5	0.36	416	10.2	581	
6	83.7	309.9	0.31	418	9.5	588	
9	98.2	362.4	0.10	458	4.5	646	
10	97.4	225.1	0.14	346	17.8	468	

最高, 烟煤次之, 褐煤最小, 且褐煤的燃点 T_4 比无烟煤约低 200 .

2.3 用吸氧量 Q 来衡量煤的自燃倾向性

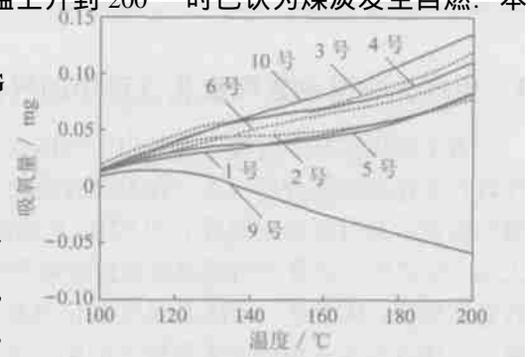
由煤自燃理论, 结合图 2 测定结果可知: 煤自燃是由煤氧化热量积累效应造成的, 某温度下吸氧的高低只反应该温度下的吸氧大小, 而不能表示氧化过程总的吸氧量高低, 更不能表示整个氧化过程放热反应热量的积累效应. 由于煤样内总存在一部分水分, 在 T_1 以前煤处在吸氧氧化放热与水分蒸发吸热并存状态, 煤中的含水量不仅影响了煤的热量积累, 而且也影响煤的吸氧量^[4], 因此, 在 T_1 以前煤的吸氧量受煤中含水量的影响. 快速氧化反应阶段是煤自燃过程中的重要阶段, 发生在 T_1 温度后; 不同煤样在不同温度段的吸氧速率是不同的, 有些煤在 T_1 温度前吸氧速率大, 而 T_1 温度后小, 反之亦然. 综上所述, 用 T_1 温度前的某个温度点的吸氧量来衡量煤的自燃倾向性高低是不合理的.

2.4 用吸氧速率 q_T 表示煤的自燃倾向性

吸氧增重阶段的吸氧速率 q_T 能较好地反映煤本身结构对氧的吸附性能与煤氧化反应速率. 在这个阶段, 煤中的水分已蒸发干, 煤处在快速氧化反应阶段, 放出的热量使煤升温. 在温度升高过程中, 在某个温度下, 吸氧量 Q 反应煤固有结构具有反应活化能的自由基数, 而吸氧速率 q_T 反应该阶段氧化反应的快慢与自由基的活化速率. q_T 大的煤, 其氧化反应的速度快, 氧化放热量高, 煤层易发生自燃. 因此, 能表示煤的氧化反应强弱程度的指标是煤的吸氧量随温度的变化量 (即吸氧速率 q_T). 由表 2 知, 对于不同的煤种, T_1 100 , 而 T_2 差异较大. 在煤矿井下, 当煤温上升到 200 时已认为煤炭发生自燃. 本文采用 100 ~ 200 阶段的吸氧速率 q_T 表示不同煤样自燃倾向性的高低. 不同煤样在不同温度的条件下, 吸氧量 Q 可从 TG 曲线上读取, 见表 3, 根据表 3 作出煤在不同温度下吸氧量 Q_i (i 为煤样编号) 与温度 T 之间的关系曲线, 如图 3 所示.

从表 3 与图 3 可知: 在同一温度下褐煤吸氧量最大, 中变质程度煤次之, 无烟煤最小. 当温度上升到 110 时无烟吸氧量小于放出气体量, 曲线表现为下行, 结合图 2 知, 当温度升到 230 时, 吸氧才开始增加, 此种无烟不易自燃, 百善煤矿多年开采实践也证明了这一点. 中变质程度的煤虽 TG 曲线的变化趋势相似, 但在不同温度点, 吸氧量并不呈现一致的规律性. 例如在 100 时, 5 号煤吸氧量最大, 其值为 28.26 μg , 而 110 时 4 号煤吸氧量最大, 其值为 31.46 μg .

化学反应速度加快, 煤快速吸氧, 煤质量增加明显, TG 曲线上升, DTA 曲线为快速放热谷. 在此阶段, 煤吸氧主要是化学吸附和化学反应耗氧, 则煤的增重量即为煤的吸氧量^[3]. 由于不同煤种其燃点不同, 从氧化到燃烧所需的耗氧量也不同, 由表 2 知, 在该段烟煤吸氧总量最大, 褐煤次之, 无烟煤最小. 煤在受热分解阶段褐煤失重最大, 受热放出的气体量最大, 烟煤次之, 无烟煤最小. 由于煤的结构差异, 煤在受热分解所需的温度也不同, 随煤化度的加深, 煤在受热分解时所对应的温度 T_3 也在增加, 褐煤为 346 , 烟煤为 403 ~ 419 , 无烟煤为 458 . 在煤的燃烧阶段, 无烟煤燃点 (T_4)

图 3 煤吸氧量 (Q) 与温度 (T) 的关系曲线Fig. 3 The relationship curves of absorbed oxygen (Q) and temperature (T) of coal

这也有力地说明了用一个温度点测定的煤吸氧值作为评判煤炭自燃倾向性的高低有其偏面和不妥之处。图 3 直线斜率就是 q_T 值, 为求 q_T 本文采用了最二乘法对表 3 的数据进行线性回归, 求其直线的斜率, 结果见表 4。由表 4 可知, 用直线回归法表示出煤的吸氧变化规律, 回归求得的 $R > 0.96$, 说明当煤温大于 100 后, 煤的吸氧量随温度的增加近似线性增加, 用 q_T 与实际煤层发火期进行了比较, 发现用 q_T 的大小能够较准确地反映煤层实际发火的难易程度。煤的实际发火期 t_s 与吸氧速率 q_T 的关系如图 4 所示, 并对两者之间关系用 3 次方函数进行了回归, 即 $t_s = 0.0615 q_T^3 - 1.1249 q_T^2 + 3.5987 q_T + 15.718$ 。

表 3 不同编号的煤在不同温度下的吸氧量

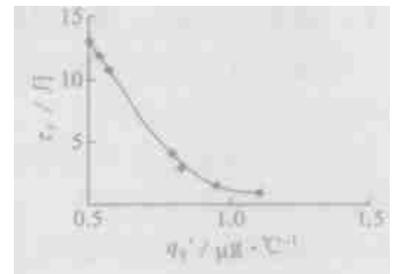
Table 3 Absorbed oxygen of coal with different numbers at different temperature

煤温/ °C	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_9	Q_{10}
100	13.730	12.28	14.71	19.00	28.260	14.28	8.76	16.790
110	21.900	25.14	25.32	31.46	24.020	22.75	14.78	26.880
120	31.380	36.73	41.09	46.46	34.490	30.34	14.40	40.240
130	35.740	42.72	51.79	54.98	40.020	43.73	7.40	47.450
140	37.780	45.48	58.55	60.16	43.560	48.79	- 3.11	63.289
150	39.600	47.08	64.16	64.38	47.280	62.38	- 14.22	70.068
160	43.060	49.08	70.87	69.23	52.027	66.84	- 24.21	73.080
170	49.110	52.80	79.86	75.74	57.495	81.77	- 33.02	89.060
180	58.020	59.05	90.81	84.08	62.963	77.03	- 41.41	98.390
190	69.169	68.39	103.32	95.43	69.048	86.50	- 49.90	120.780
200	80.852	80.36	117.72	109.71	77.145	98.58	- 57.93	130.870

表 4 煤的吸氧速率的计算

Table 4 Calculation of the absorbed oxygen rate of coal

煤样编号	回归直线方程	相关系数 R	$q_T / \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	实际发火期/月
1	$Q = 5.793T - 432.45$	0.9715	0.57930	< 11
2	$Q = 5.492T - 315.88$	0.9650	0.54920	< 12
3	$Q = 9.499T - 772.20$	0.9931	0.94990	< 1.5
4	$Q = 7.989T - 543.49$	0.9854	0.79890	< 4
5	$Q = 5.0307T - 267.05$	0.9887	0.50307	< 13
6	$Q = 8.2818T - 667.01$	0.9899	0.82818	< 3
9	$Q = - 7.824T + 1011.2$	0.9739	- 0.78240	未发生自燃
10	$Q = 11.028T - 928$	0.9926	1.10280	< 1

图 4 t_s 与 q_T 的关系Fig. 4 The relation of t_s and q_T

3 用红外光谱测定煤氧化过程中的气体释放规律

为了解煤在升温过程中释放出的气体成分, 实验时采用 TG-DTA-FTIR 联用技术, 即升温的煤样出口直接连到红外分析仪上。在对煤释放出的气体进行 FTIR 测定时, 每分钟取样扫描一次, 故每分钟可得 1 张表示某时刻确定温度下的 FTIR 光谱图。根据光谱图上某种气体的特征峰的位置和吸(透)光率的大小, 可定性、定量地判断煤氧化过程中释放出各气体的释放初温及释放浓度, 以及浓度随温度(时间)的变化规律, 从而进一步认识煤在氧化过程中气体释放的规律性, 有助于对煤的自然发火规律进一步了解^[5]。图 5 为发火危险性差异较大的 4 个煤样氧化与燃烧过程中释放的气体吸收率、波数与时间三维关系图, 图 6 为在不同温度下煤放出 CO 量占总的释放气体量的百分比。

由图 5 可知, 当煤的温度达到一定值后, 就有气体向周围环境释放, 初期释放的气体是煤本身吸附的

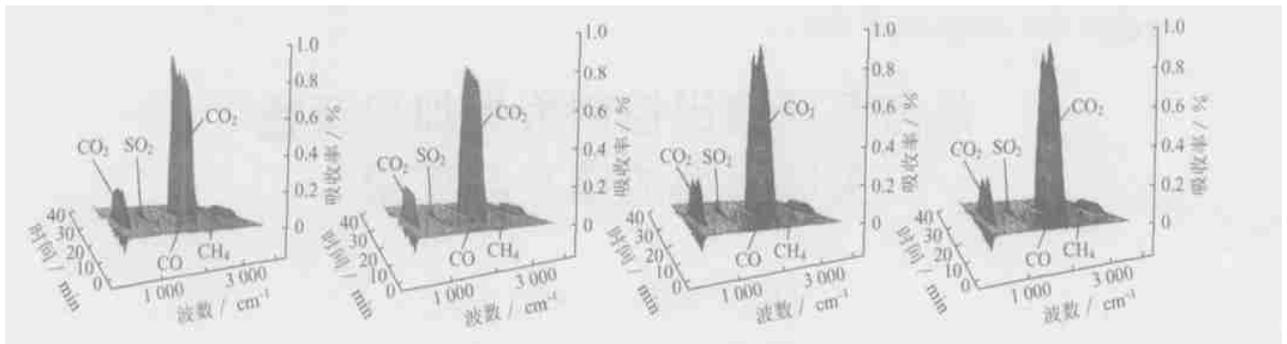


图 5 氧化与燃烧过程中释放的气体吸收率、波数与时间的三维关系

Fig. 5 Three dimensions plots of absorption rate, waves and time of released gas at the process of oxidation and firing

气体或氧化产物, 主要有 CH_4 , CO , CO_2 , 其中 CO_2 的浓度很高, CO 与 CH_4 的浓度相对较小; SO_2 出现的温度范围为 $300 \sim 900$, 且 $300 \sim 400$ 放出的量最大. 由图 6 可知: 不同煤种随温度的升高 CO 气体放出量的百分比总的趋势相同, 但不同煤种其释放 CO 的初温度以及 CO 快速释放时所对应的温度范围是不同的; 褐煤出现 CO 气体的初温度约为 40 , 烟煤 60 , 无烟煤为 80 . 随着煤化程度的提高, 煤结构的芳环数增加, 氧含量减少, 支链减少, 煤放出 CO 气体速率变得缓慢, 到无烟煤时, 其上仅含少量醚氧键和其它短键^[6]. 不同煤种气体快速释放时的温度范围不同, 褐煤为 $40 \sim 150$

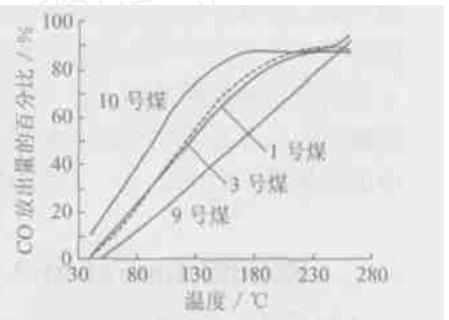


图 6 CO 析出百分比与温度的关系

Fig. 6 The relation of separated percentage (CO) and temperature

4 结 论

用某个温度条件下煤的吸氧大小来表示煤的氧化性高低不合理. 煤在不同温度点, 吸氧量并不呈现一致的规律性, 这主要是在不同温度条件下, 引起煤的结构变化与自由基活化速率不一样造成的; 煤在某个温度点的吸氧量高低没有反映煤的氧化反应过程积累效应与氧化反应趋势. 煤氧化阶段总吸氧量高低不能代表煤的氧化性强弱. 褐煤总的吸氧量比中等变质程度的煤吸氧量低, 造成褐煤总的吸氧量比中等煤化程度的煤总吸氧量低的原因是褐煤的燃点低. 煤温在 $100 \sim 200$ 时的吸氧速率 q_T 反应煤进行自动快速化学反应的速率, 即反映煤的氧化放热速率与温升速率. 通过分析与实际比较知, 用煤的吸氧速率 q_T , 能较好地反映煤的自燃倾向性, 它是评判煤自燃倾向性较科学的指标, 但有待于进一步检验. 不同煤化程度的煤样其结构不同, 氧化过程中释放 CO 的初温度与快速释放 CO 时的温度范围是不同的. 褐煤释放 CO 气体的初温度约为 40 , CO 快速释放时的温度范围为 $40 \sim 150$; 烟煤初温度约为 60 , CO 快速释放时的温度范围为 $60 \sim 200$; 无烟煤初温度约为 80 , CO 快速释放时的温度范围为 $80 \sim 280$.

参考文献:

- [1] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学技术出版社, 2001.
- [2] 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1988.
- [3] Kathy E, Benfell B, Basil Bcamish k, et al. Thermogravimetric analytical procedures for characterizing New Zealand and Eastern Australian coals [J]. Thermochemica Acta, 1996, 286 (2): 67 ~ 74.
- [4] Saurabh Bhat, Pradeep K Agarwal. The effect of moisture condensation on the spontaneous combustibility of coal [J]. Fuel, 1996, 75 (13): 1 523 ~ 1 532.
- [5] 谯伦建, 赵跃民. 工业型煤燃烧与固硫 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001.
- [6] 何启林, 任克斌, 王德明. 用红外光谱技术研究煤的低温氧化规律 [J]. 煤炭工程, 2003 (11): 45 ~ 47.