

热重分析法对不同粒度煤自燃过程特征温度的研究

周沛然,王乃继,周建明,肖翠微

(煤炭科学研究总院 北京煤化工分院,北京 100013)

摘要:选用3种煤分别制得3种粒度的试样。采用非定温测量法进行TG分析,得到相应的TG/DTG曲线,选定煤自燃过程中的6个特征温度,并确定其温度界限,分析不同粒度煤样特征温度的变化并总结规律。结果表明,高位吸附温度和着火温度基本保持不变,其余4个特征温度的变化规律不尽相同。

关键词:自燃;特征温度;粒度;热重分析

中图分类号:TQ533.6

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)03-0064-03

煤是由多种官能团、多种化学键组成的复杂的有机大分子。煤炭自燃是一个非常复杂的物理化学变化过程,是煤在低温环境下被氧化产生热量,热量产生的速度超过热量散发的速度,导致热量不断积累,使煤体温度上升,最终达到着火点自发燃烧的过程。热重分析技术是指在程序控制温度下,测量物质的质量随温度变化关系的一种技术。具有反应样品量少、定量性强、重复性好等特点,被广泛应用于煤的热解性质,煤氧反应热流变化以及煤的热性质等研究领域^[1-6]。热重分析法需要对煤的质量和失重率的变化进行持续的测试,这一方法可以监测煤升温着火直到燃烧的全过程,也可以单独监测某一局部过程,比如自燃阶段。热重实验得到的燃烧曲线可以对煤种的各种特殊温度进行表征,并且通过实验数据求得有关动力学参数。

热分析方法有差热分析、示差扫描量热分析、热重分析、逸出气体分析、热膨胀仪等9大类,其中应用最广的是热重分析法(TG)。通常热重分析法分为非定温热重法和定温热重法。传统的定温法是在恒温条件下测量物质质量与温度关系的一种方法,该方法虽然比较准确但费时,采用较少。非

定温法较之定温法有许多优点,通过一条非定温曲线即可得到多条定温曲线的信息,使得分析过程得到简化,被很多研究人员所使用^[7]。笔者拟定采用非定温测量法,对3种煤进行热重分析,对其在自燃过程中的几个特征温度进行分析。

1 试验研究

1.1 样品制备

自购煤样,磨制煤粉,达到过0.0737 mm筛90%以上,实验用煤煤质数据见表1。

表1 实验用煤煤质

煤种	M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}
神府煤	2.55	12.52	35.64
涪陵煤	1.32	27.16	29.26
黑山煤	2.86	4.92	40.21

各煤样筛分为0.0610~0.0737 mm, 0.0432~0.0610 mm和小于0.0432 mm³类样品,置于干燥清洁的玻璃瓶中待用。

1.2 仪器设备

采用德国耐驰公司STA409PG型热重分析仪。

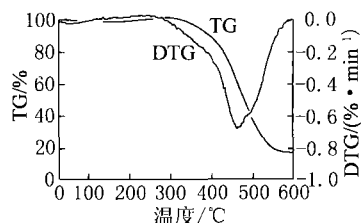
收稿日期:2010-03-22

作者简介:周沛然(1985—),男,河北唐山人,煤炭科学研究总院在读研究生,研究方向为煤粉自燃发火机理。

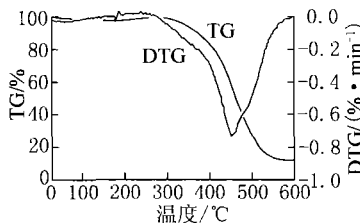
1.3 试验过程

试验中通氩气作保护气,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,空气流量为 $45\text{ mL}/\text{min}$,所有试验样品均在样本室内静放 5 min 后,采用非定温(动态)热重法,控制温度从常温升至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

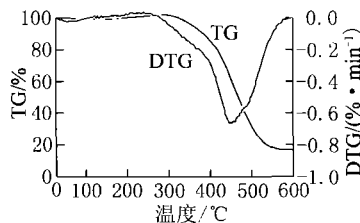
2 结果与讨论



(a) $0.0610\sim0.0737\text{mm}$



(b) $0.0432\sim0.0610\text{mm}$



(c) $<0.0432\text{mm}$

图1 神府煤不同粒度 TG/DTG 曲线

(1) 高位吸附温度 T_1

即 TG 曲线上初始增重的温度,煤氧复合反应包括物理吸附、化学吸附和化学反应 3 个过程,按照温度由低到高依次进行,在低温时主要以物理吸附为主;化学吸附量在此阶段较少,处于次要地位;化学反应在低温时几乎不发生。煤的物理吸附过程速度较快,吸附量大于脱附量,且在吸附时放热,故在此阶段煤的质量增加,且温度缓慢上升,煤样质量在这一阶段达到最大值。由于煤的物理吸附是一个较易达到平衡的可逆过程,且是放热过程,故平衡时的吸附量随温度上升而有所下降。

(2) 临界温度 T_2

T_2 点为 DTG 曲线上第一个失重速率最大点,也是煤氧反应升温过程中第一个自加速的点,此时煤由于蒸发而失去自身水分,煤孔隙中的 CO_2 、 CH_4 、 N_2 等气体开始解析。同时煤氧化反应的速率加快,导致吸附在煤体内的氧气消耗速率加快。煤分子的部分活性基团发生了煤氧复合反应,产生出 CO_2 、 CO 等气体,产生气体脱附量高于煤对气体的吸附量,因此煤的重量迅速减少,失重速率达到极大值。在 T_2 点过后失重减缓意味着煤对气体的化学吸附量增大。此温度越低,煤的自然性就越强。

(3) 干裂温度 T_3

即煤样在着火前失重量最小时的温度,煤分子结构中的侧链及小分子结构,稠环芳香体系的桥键等开始发生裂解或解聚反应。化学吸附在此时起主要作用,化学吸附量增加,失重速率减缓。同时由于活性结构数量增加,煤氧开始进行化学反应,

2.1 煤氧负荷过程各特征温度点

图1为煤样的 TG/DTG 曲线,从图中可以看出曲线的总体趋势及变化规律基本相同,差别为几个特征温度点的值不同,失重曲线的斜率略有不同。

产生 C_2H_6 、 C_2H_4 等煤自燃过程的指标气体。煤的化学吸附量与脱附及化学反应产生的气体量基本相等,达到平衡。煤样将不再失重。

(4) 活性温度 T_4

在 T_3 之后,煤的吸附、脱附达到动态平衡,煤样重量在一段时间内保持不变。而后由于具有芳香结构的大分子开始产生断键,导致煤分子中氧化活性强的活性结构数量增加较快,同时由于大分子的断裂,煤的表面孔隙度增加,为吸附氧气提供了场所,化学吸附量在此时剧增,煤的吸附、脱附动态平衡被打破;前一阶段的化学反应消耗了大量的氧气,在这一阶段反应产生的气体量减少。在上述 2 方面因素的作用下,煤样又开始增重, T_4 即煤样增重的开始点的温度。

(5) 增速温度 T_5

随着温度的进一步升高,煤中大分子的断裂速度也进一步加快,大分子断裂产生活性结构的数量也大量增加。活性结构的氧化性强,易于与氧发生化学反应,在此阶段煤对于氧的吸附性增强,吸附量超过脱附和反应产生的气体量,煤样迅速增重,DTG 曲线变为正值,由于 T_5 为 DTG 曲线增重速率最大点,称为增速温度。

(6) 着火温度 T_6

即为着火时温度,此点为 TG 曲线上质量比极大值点。煤的质量伴随着吸附氧量达到最大值。而后煤中的芳环结构与氧发生反应,大量挥发性气体产生,煤样质量急剧下降,芳环结构全面裂解,并伴随着易燃液态挥发物的排出,煤样达到着火点,发生自燃。

表2 神府煤不同粒度特征温度点

煤样粒度/mm	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	$T_4/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_6/^\circ\text{C}$
0.0610 ~ 0.0737	27.385	62.770	122.036	135.46	228.428	282.467
0.0432 ~ 0.0610	28.779	55.403	118.888	180.595	224.517	278.463
<0.0432	28.298	53.817	112.254	133.667	241.245	282.482

表3 涪陵煤不同粒度特征温度点

煤样粒度/mm	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	$T_4/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_6/^\circ\text{C}$
0.0610 ~ 0.0737	27.025	61.383	118.01	121.887	230.340	287.457
0.0432 ~ 0.0610	28.821	53.762	112.069	150.024	249.217	282.437
<0.0432	29.410	53.070	95.332	111.948	271.377	288.420

表4 黑山煤不同粒度特征温度点

煤样粒度/mm	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	$T_4/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_6/^\circ\text{C}$
0.0610 ~ 0.0737	28.699	65.606	132.861	138.999	217.786	269.473
0.0432 ~ 0.0610	28.830	62.035	127.769	182.820	216.809	267.474
<0.0432	28.386	53.883	116.867	135.546	207.079	269.472

2.2 不同粒度对特征温度点变化的影响

由表2~表4的3种煤各特征温度点数值,并结合以往相关文献分析:

(1) 高位吸附温度 T_1

当煤样大于0.0432 mm时,煤粉越细, T_1 略有提高,但幅度不大,可认为 T_1 基本保持不变,不随煤粉粒度变化而变化。

(2) 临界温度 T_2

从表2~表4中可以看出,临界温度 T_2 随着粒度的减小而减小,这是由于煤样粒度减小后,颗粒比表面积增加,增大了对参与反应的氧气的吸附量,反应速度加快,煤样更快的升温到自然临界温度,由于升温速率一定,升温时间缩短意味着 T_2 减小。

(3) 干裂温度 T_3

从表2~表4中可以看出,干裂温度与临界温度的变化规律基本相同:随粒度减小而减小。这同样与比表面积有关,煤对氧的吸附量随着比表面积增大而增加。粒度的减小,也导致煤颗粒断裂面的活性结构数量增加,煤分子结构中的侧链及小分子结构、稠环芳香体系桥键的裂解或解聚反应速度加快,反应时间缩短,干裂温度减小。

(4) 活性温度 T_4

从表中可以看到,煤的活性温度随粒度的减小先增加后减小,以往文献中,当粒度较大(大于0.088 mm)时, T_4 随粒度减小而减小^[8],分析出现实验现象的原因是:前一阶段的化学反应消耗了大量的氧,可供反应的氧气量减少,反应产气量减少,煤表面空出了许多孔隙,可以吸附大量氧气,粒度越小孔隙度越大,但由于反应产生的CO、CO₂等气体量更多,覆盖在表面不易逸

散,使得氧气不易被吸附,反应速率反而降低,活性温度点也随之延后。当超过这一临界值后,又恢复活性温度随粒度减小而减小的规律。

(5) 增速温度 T_5

从表2~表4中可看到 T_5 与粒度无明显关系,但是随着粒度的减小,煤样的增重速率总体上是增加的,这是因为粒度小的煤样比表面积大,暴露在外的活性结构数量多,化学反应速率也相对较快,从而造成增重速率随粒度的减小而增大。

(6) 着火温度 T_6

着火温度随粒度的变化不大,这主要是因为决定着火温度的影响因素主要是芳环结构的分解,而芳环结构的分解主要取决于煤质和温度,故粒度对 T_6 影响不大,试验数据波动较小,可认为各粒度的着火温度在一条直线附近上下波动。

3 结 论

随着粒度的减小,高位吸附温度和着火温度基本保持不变,其余4个特征温度的变化规律不尽相同:临界温度和干裂温度随粒度减小而降低;活性温度则呈现先增大后减小的趋势,分析是由于粒度减小反应增强,产生的CO₂等气体覆盖在煤样表面,反而阻碍了反应的继续进行,故而出现了增大趋势;增速温度随粒度变化没有明显的规律,但是随着粒度的减小,增重速率呈增加趋势。

参考文献:

- [1] 徐精彩. 煤自燃危险区域判定理论[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2001.

(下转119)

酸、碱洗涤 → 氧化除硫 → 共沸精馏 → 收集 214 ~ 215 °C 馏分
 冷却结晶 → 抽滤 → 2-甲基萘

实验结果表明:共沸精馏与化学除杂相结合提纯 2-甲基萘是一种较好的方法,可以使 2-甲基萘的纯度达到 99.5% 以上,2-甲基萘的回收率也在 79.82% 以上,具有操作条件温和,回收率高的特点。

参考文献:

- [1] 金昌伟. 石油副产 C10A 重芳烃及 β -甲基萘的开发[J]. 中国化工, 1996(12): 45.
- [2] 肖瑞华. 煤焦油化工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.

- [3] Suzuki toshihide (JP), Takagi yoshinori (JP), Nobusawa tatsuya (JP). Method for refining methyl-naphthalene-containing oil[P]. USS5284552, 1994-08.
- [4] 冯泽民, 石辉文, 刘涛, 等. 含萘量较低煤焦油中萘的分离与提纯[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(4): 43-46.
- [5] 洪汉贵, 郭金海, 魏运秩. 从煤焦油粗甲基萘精制 2-甲基萘的方法[P]. CN1172096A, 1998-02-04.
- [6] M. D. González Azpíroza, C. Gutierrez Blanco and M. D. Casal Banciella. The use of solvents for purifying industrial naphthalene from coal tar distilled oils[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89: 111-117.

Separation and purification of 2-Methylnaphthalene from wash oil

QI Guo-dong, BAI Zhong-lan, LI Su-kun, MA Xiang-lin, SHI Hui-wen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Introduce an effective method about the separation and purification of low level 2-Methylnaphthalene from wash oil. The determination of gas chromatography shows that the purity of 2-methyl naphthalene reach 99.5%, and the recovery rate reach 79.8% or more. The process has many characteristics such as simple process, higher purity, low pollution, recycle use of azeotrope former, lower lost and so on.

Key words: wash oil; 2-Methylnaphthalene; separation; purification; gas chromatogram

(上接 66 页)

- [2] 陆昌伟, 奚问庚. 热分析质谱法[M]. 上海: 科学技术文献出版社, 2002.
- [3] 舒新前. 煤炭自燃的热分析研究[J]. 中国煤田地质, 1994, 6(2): 27-29.
- [4] 路继根, 邱建荣, 沙兴中, 等. 用热重法研究我国 4 种煤显微组分的燃烧特性[J]. 燃料化学学报, 1996, 24(4): 329-334.
- [5] 彭本信. 应用热分析技术研究煤的自燃氧化过程[J]. 煤炭工程师, 1992(2): 1-12.
- [6] 赵凤杰, 刘剑. 煤的热重分析技术及其应用[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005, 24(增刊): 25-27.
- [7] 周志杰, 范晓雷, 张薇, 等. 非等温热重分析研究煤焦气化动力学[J]. 煤炭学报, 2006, 31(2): 219-222.
- [8] 肖旻, 马砾, 王振平, 等. 采用热重分析法研究煤自燃过程的特征温度[J]. 煤炭科学技术, 2007, 35(5): 73-76.

Research on characteristic temperature of coal spontaneous combustion with different granularity by thermal gravity analysis method

ZHOU Pei-ran, WANG Nai-ji, ZHOU Jian-ming, XIAO Cui-wei

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Choose three kinds of coal and make each into three granularity. TG with non-isothermal measurement is selected and Obtain TG/DTG curves is obtained. Get six characteristic temperatures of the coal spontaneous combustion process. The related temperature ranges is set. With the analysis of the coal samples, the variation law is concluded. The result show that T_1 and T_6 basically keep constant with different granularity, the laws of other four characteristic temperatures are distinct.

Key words: spontaneous combustion; characteristic temperature; particle size; thermal gravity analysis