

# TG-DTG Analysis of Carboniferous Permian Bituminous Coal in Datong Tashan

Jibo Liu

Coal Engineering College, Shanxi Datong University, Datong Shanxi  
Email: jiboliu@163.com

Received: Jun. 5<sup>th</sup>, 2018; accepted: Jun. 21<sup>st</sup>, 2018; published: Jun. 28<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Based on the analysis of TG-DTG and infrared spectroscopy of 3~5# layer coal from Tashan Mine of ChinaCoal, the characteristic temperature points and maximum weight gain ratio of ignition point of coal samples in oxidative pyrolysis process are found out in this paper, and the maximum weight gain ratio and ignition point of the coal samples are also determined. The microcosmic changes and structural characteristics of coal surface molecular structure at different temperatures are obtained, which provide reference data for preventing spontaneous combustion of coal.

## Keywords

Oxidation Spontaneous Combustion, TG-DTG Thermogravimetric Analysis, Characteristic Temperature Point, Physical and Chemical Adsorption

---

# 大同塔山石炭二叠纪烟煤的TG-DTG分析

刘吉波

山西大同大学煤炭工程学院, 山西 大同  
Email: jiboliu@163.com

收稿日期: 2018年6月5日; 录用日期: 2018年6月21日; 发布日期: 2018年6月28日

---

## 摘要

本文通过对中煤塔山矿3~5#层煤样的TG-DTG及红外光谱分析, 找出了煤样氧化热解过程的着火点等特征温度点和最大增重比, 得出了煤表面分子结构在不同温度下的增/失重微观变化和结构特征, 对预防煤炭自燃发火提供了参考数据。

## 关键词

氧化自燃, TG-DTG热重分析, 特征温度点, 物理化学吸附

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

煤分子是由基本结构单元交联的大分子空间网络, 每个大分子结构以相似六角形芳香稠环叠加成石墨碳晶体核骨架, 通过桥键聚合联结而成, 带有多种活性侧链基团, 即基本核体、核外官能团和烷基侧链及桥键。

核心为缩合芳环及少量氢化芳环、烷环、脂环和杂环, 每个碳原子、三个价电子在基面内形成稳定的化学键, 键力较强、稳定牢固; 而且变质程度越高, 环数越多、含碳量也越高、活化能越高, 越难以被氧化(环数及含碳量均随碳化变质程度的增加而增加, 2环C = 70%~83%、3~5环C = 83%~90%、 $\geq 4$ 环C  $\geq 95\%$ ); 而第四个价电子则分布在基面之间的空间内, 核体周围的各种侧链、官能团组成低分子化合物, 主要有酮、酸、烷、醇类等, 键力较弱, 极易断裂, 与空气中的氧结合发生物理吸附(常温下即可快速吸附且可逆解脱附, 1 min即达到吸附平衡), 放出物理吸附热(3.41 kJ/mol), 并为氧分子进一步化学吸附提供能量条件, 是化学吸附和氧化反应的推动基础, 只有在物理吸附放热升温至较高温度时, 才能使气体分子内能较高、相对速度较大、进行高速碰撞, 使氧分子的一个键削弱甚至断开, 形成较高内能与速度能的单氧自由基, 侵入晶格表层内的基面空隙(自由基是未成对电子的碎片, 其中心原子上未成对电子的存在, 使其具有强烈地取得电子的倾向), 并与碳原子碰撞结合形成新键、或碳与氧形成低分子固溶络合物, 生成CO<sub>2</sub>和CO, 发生化学吸附与氧化反应, 放出较高的化学吸附热(80~420 kJ/mol)与化学反应热。

煤中的官能团则以含氧官能团为主, 还有含硫官能团和含氮官能团等, 如甲氧基-OCH<sub>3</sub>、羟基-OH、羧基-COOH、羰基C=O、醚键C-O-C、及甲基-CH<sub>3</sub>、亚甲基-CH<sub>2</sub>、次甲基-CH、苯酚、伯胺基团、烷基-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、乙烯基团C=C双键, 硫醚键R-S-R等, 这些桥键的键能小, 易于在氧化热解过程中断裂成自由基碎片; 随煤化程度的提高, 甲氧基、羧基很快消失, 其它含氧基团在各种煤化程度的煤中均有存在, 而不能自燃的煤以上基团含量则很少。故自燃煤中有机大分子侧链基团和低分子化合物对煤的自燃具有极其重要的影响。

煤的电子轨道理论也证实, 煤分子主要是C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N已占有电子的能级最高的HOMO轨道和O<sub>2</sub>未占有电子能级最低的LUMO轨道作用, 即电子从煤分子片段C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N向O<sub>2</sub>转移, 从而降低了煤分子片段的苯环中C=C双键电子的密度, 削弱了C=C双键的强度, 使C=C双键的键长变长, 这与吸附态C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>的结构理论以及原子净电荷计算结果是一致的, 都说明煤大分子结构的侧链与官能团易被首先氧化, 桥键断裂、侧链与官能团脱落, 进一步热解则放出挥发分, 是煤体氧化自燃的根本原因。

煤中含有的大量活性基团的氧化强弱顺序为: 与芳香环相连接的醛基 > 次甲基醚键 >  $\alpha$ 位碳原子带羟基的次甲基键 >  $\alpha$ 位碳原子带支链的次烷基键 > 甲氧基  $\alpha$ 位碳原子带羟基的烷基侧链 > 与芳环相连的次甲基键。

## 2. 煤的热重分析

### 2.1. 热重分析原理

热重法(TG)是在程序控制温度下, 测量物质的质量随温度的变化关系( $W = f(T)$ )的一种方法; 置于样

品架下连接的高精度天平,可随时感知到样品的当前重量,并将数据传送到计算机,画出样品重量对温度/时间(T/t)的TG曲线。当样品因还原、氧化、分解、吸附与解析等发生重量变化时,在TG曲线上体现为失重(或增重)的急剧变化台阶,由此得知该失/增重过程的温度发生区域,并定量计算失/增重比例的大小。对TG曲线进行一次微分,得到热重微分曲线dW/dt(DTG)及重量变化速率等信息数据,用双坐标格式绘出TG-DTG曲线。热天平与气象色谱和傅里叶红外光谱设备联用,又可对煤燃烧过程及污染物排放特征的进行进一步分析研究。

## 2.2. 热重分析的煤样及试验参数

取中煤塔山矿3~5#煤层30509工作面煤样破碎,筛分成20~40目(0.9~0.45 mm)和40~80目(0.45~0.2 mm)两种区间粒径煤样30 g,置于入30℃干燥箱24 h,试验所用坩埚为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

试验仪器采用德国NETZSCH公司的STA449C同步热分析仪进行烟煤样品的分析测定,共设置三路气体:氮气(N<sub>2</sub>)作为保护气1和吹扫气1,吹扫气2为氧气(O<sub>2</sub>)。保护气1、吹扫气1的氮气流量均为20 mL/min,吹扫气2的氧气流量为10 mL/min来模拟空气的氧浓度;设定初始升温为40℃,升温速率为20℃/min,终止温度为950℃;试验所用N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>浓度为99.999%的高纯气体。

## 2.3. 氧化热解过程中的气体产物

在煤氧作用初期,首先形成过氧化物,而过氧化物可能与煤中富氢部分反应生成比较稳定的氢化过氧化物。氢化过氧化物在低温下具有相当的稳定性,但受热后易分解,其分解产物(CO、CO<sub>2</sub>等)随温度升高而增加。不同气体产物的出现温度及生成量不同,CO的出现温度通常低于烯烃,烯烃的出现温度低于炔烃,炔烃出现的温度最高。出现CO之前是低温氧化的蓄热阶段;CO出现温度与C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>出现温度之间为氧化自热阶段,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>出现温度到C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>出现温度之间是深度氧化。变质程度越低、越易自燃的煤,出现同一种气体产物的温度越低,在同样温度下气体产物的生成量越大。

气体生成量在低温阶段是随温度上升而增大的,生成速率与温度之间呈服从指数关系。随着煤氧化温度的升高,CO、CO<sub>2</sub>气体的析出将由缓慢增加变至急剧增加。CO浓度开始急剧上升的拐点温度为t≥80℃;在这个温度点之后,氧化加剧,CO浓度增加极快,向深度氧化和热解方向发展。因此CO是煤自燃发火过程中氧化反应较敏感的产物,且该气体在煤吸附气体中不存在,受煤样物理吸附特性的影响较小,能够较好反映煤低温氧化化学特性,是煤炭自燃预测的最主要指标。

## 2.4. 热重分析实验过程及结果

通过热重实验得到40~80目和20~40目两种粒径煤样失重及微熵热重的全过程双坐标曲线TG-DTG如图1、图2及空气干燥煤样如图3、图4所示,DTG曲线的峰顶为dW/dt=0,对应于TG曲线的拐点,即失重速率最大值;DTG曲线上峰数对应于TG曲线的台阶数,即失重次数,DTG曲线的峰值面积正比于失重量,可用于计算失重量的大小;与TG相比,DTG可更精确的界定相邻热失重过程。失重速率可表述为:

$$W_i = (W_{i0} - W_{i1}) / W_0 \%$$

$W_{i0}$ 、 $W_{i1}$ ——分别为*i*阶段开始失重与失重结束的质量。

煤样以20℃/min的升温速率升至160℃时(升温速率过高易使失水失重阶段的TG和DTG曲线向高温方向偏移,出现热滞后现象[1]),恒温10 min的剩余重量为 $M_{i1}\%$ ,得水分 $M_{ad} = 100 - M_{i1}$ ;在水分蒸发失重阶段(100℃±之前),煤的外在和内在水分均被蒸发,水分的析出与氧化热解速率大于物理吸附,TG曲线降低并出现第一次失重小台阶,DTA曲线表现为吸热峰,试验煤样失重率最大点温度为 $T_1 = 80.5 \sim 98^\circ\text{C} \pm$ ,该阶段的水分蒸发脱水失重量比吸氧增重大得多。

$T_3 \sim T_2$  为煤的氧化增重阶段, 由于水分蒸发后煤的空隙增多, 自由面增大, 温度升高, 化学吸附和化学反应速度加快, 煤吸氧速度加快; 该阶段煤以化学吸附为主, 伴随有较强烈的热解脱气、脱羧反应(250℃完成对煤样空隙中  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  的脱气反应), 但煤的化学吸附速率仍大于热解反应速率, 使煤样质量呈现增重现象, TG 曲线为上升趋势, DTA 曲线为快速放热谷; 煤的增重量即为煤的吸氧量:  $q_{\text{O}_2} = \Delta W = W_{t_2} - W_{t_1}$ 。

继续升温至  $900 \pm 10^\circ\text{C}$  [2] 并恒温 7 min 后的剩余重量为  $M_2\%$ , 则煤的挥发分含量为  $V_{\text{ad}} = M_{t_1} - M_2$ ;

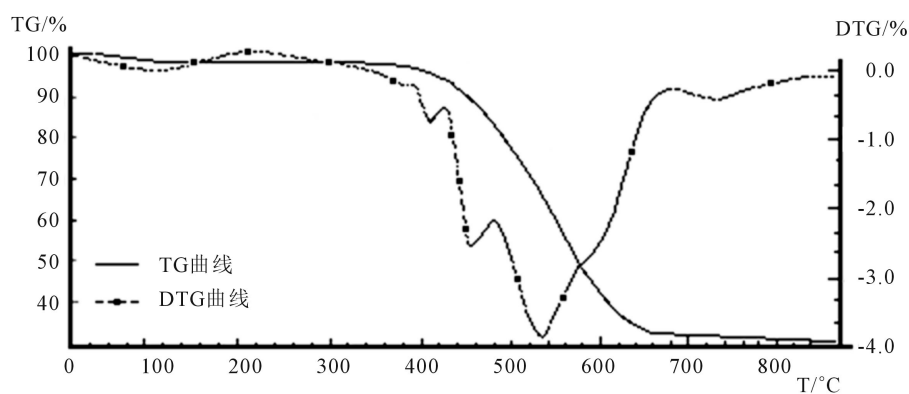


Figure 1. 40~80 TD-DTG curve of coal sample

图 1. 40~80 目煤样 TG-DTG 曲线

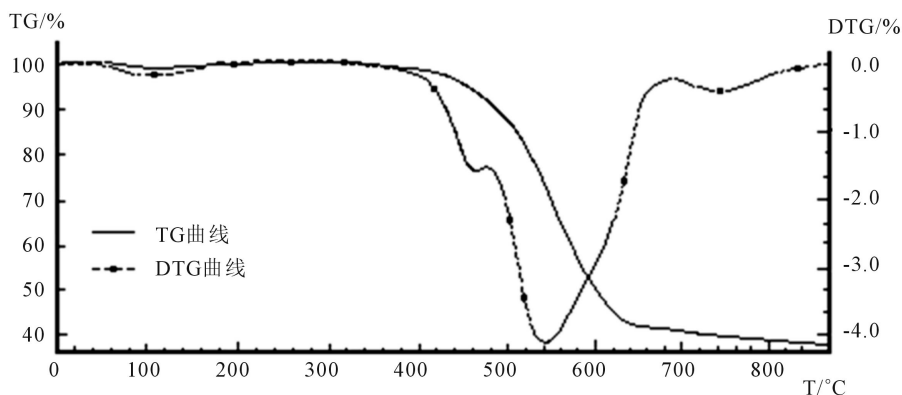


Figure 2. 20~40 TD-DTG curve of coal sample

图 2. 20~40 目煤样 TG-DTG 曲线

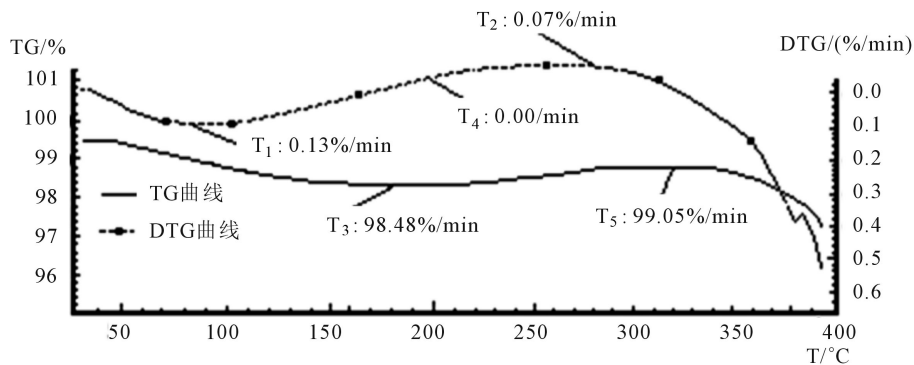


Figure 3. 40~80 TD-DTG curve of air drying coal sample

图 3. 40~80 目空干燥煤样 TG-DTG 曲线

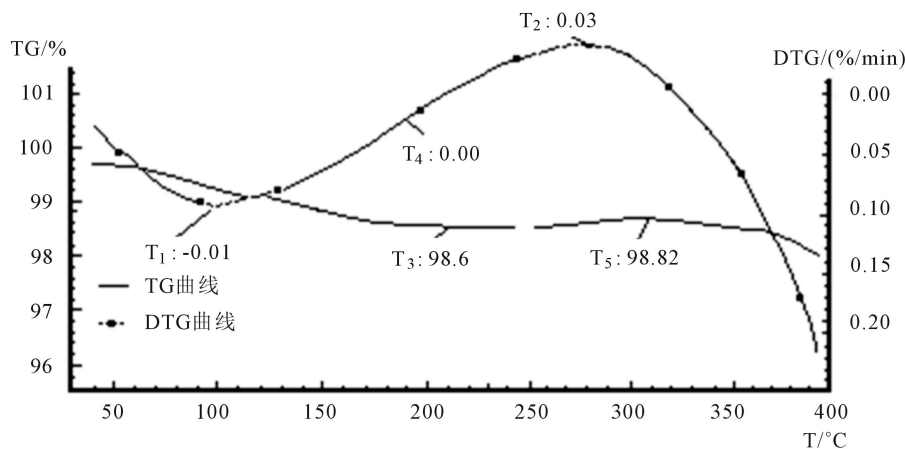


Figure 4. 20~40 TD-DTG curve of air drying coal sample  
图 4. 20~40 目空干燥样 TG-DTG 曲线

切换空气( $N_2$  保护气 1 +  $N_2$  吹扫气 1 流量共 40 mol/min,  $O_2$  吹扫气 2 流量 20 mol/min)后恒温 10 min, 得剩余重量 R%, 即为灰分含量  $A_{ad}$ , 则固定碳含量为  $C_{ad} = M_2 - R$ , 此为燃尽恒重阶段, 可燃物有机质氧化热解后的焦渣, 不再发生氧化反应和热解反应, 质量恒重不变。

## 2.5. 热重分析实验特征温度点

对煤样达到着火点前阶段的 DT-DTG 曲线详细分析, 可以找出五个特征温度点, 在不同实验条件下进行对比得知:

### 1) 煤样的临界温度 $T_1$ :

$T_1 = 80.5^\circ\text{C} \sim 98^\circ\text{C}$  是煤样失重速率最大点 ( $-0.01 \sim -0.13 \text{ %/min}$ ) 的温度。此时煤与氧的化学反应速度加快, 消耗煤体内部氧气, 放出  $CO$ 、 $CO_2$  等气体; 气体的脱附、逃逸量大于吸附量, 煤重快速减少, 失重速率达到极大值。

### 2) 煤样的增速温度 $T_2$ :

$T_2 = 272^\circ\text{C} \sim 278^\circ\text{C}$  为煤样增速温度, 也是失重速率最小 ( $0.03 \sim 0.07 \text{ %/min}$ ) 点的温度, 此时失重速率急剧减少至最低, 煤分子中的芳香烃类环状大分子断裂速度加快, 活性结构暴露在外的数量增多, 煤样化学吸附量和化学反应速度加快, 需氧量剧增, 吸附大于脱附和热解反应放出的气体量, 煤重增加、失重速率急剧减小, 直至成为正值。

### 3) 煤样的干裂温度 $T_3$ :

$T_3 = 175^\circ\text{C} \sim 205^\circ\text{C}$  为煤样的干裂温度, 也是煤样失重终止点的温度。此时煤样失水干裂, 煤分子结构中的侧链、桥键等小分子官能团干裂速度加快, 活性结构增速加快, 煤的吸氧能力增强, 化学吸附能力和化学吸氧量增大, 煤的吸附量与脱附量和化学反应产生的气体基本相等, 形成吸附动态平衡, 煤样失重终止。

### 4) 煤样的活性温度点 $T_4$ :

$T_4 = 182^\circ\text{C} \sim 216^\circ\text{C}$  为煤样活性温度点, 也是煤样增重的开始点温度 (DTG 斜率方向的变化点), 此温度下, 煤的吸附 - 脱附平衡被打破, 之前化学反应对氧气的大量消耗, 使反应降速、产气量减少, 加上水分蒸发所产生的大量空隙, 使吸附量增大, 煤样失重速率减缓, 开始增重。

### 5) 煤样的着火点温度 $T_5$ :

$T_5 = 316^\circ\text{C} \sim 319^\circ\text{C}$  为煤样的重量比极大值点的温度, 该温度下煤的活性结构数量、氧的吸附量、煤的

增重量和累计吸附量都达到最大值,成为着火点温度开始出现明火燃烧,此时继续升温消耗大量的氧气,同时释放出大量的气体,煤样又开始失重。

#### 6) 最大增重比:

即煤样的活性温度点  $T_4$  至着火温度  $T_5$  区间内的增重重量与煤样原始重量比,重量比约为 98.82%~99.05%。

通过分析活化温度点  $T_4$  到着火温度点  $T_5$  的质量变化,可以得到最大增重比为:40~80 目煤样为 0.57; 20~40 目煤样为 0.22。

对以上实验数据的分析可以得出两种不同粒径(40~80 目、20~40 目)煤样的特征温度点如表 1 所示。

## 2.6. 试验问题及热重曲线特点

1) 煤样在夏季 30℃ 环境温度破碎时,已饱和吸附了空气中的水分和氧气,加上煤样预干燥(主要原因)的过程,使水分及  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  和水蒸气预先析出与蒸发,导致煤样实验开始就失重,也引起煤样失水失重阶段失重量减少;第一个小台阶只有微小的失重,如图 1、图 2 所示,而未置于干燥箱的空气干燥煤样则较为合理,如图 3、图 4 所示,故测定煤样含水量,宜在室温 20℃、 $\phi = 60\%$  环境下进行空气预干燥,来测定失水失重更为合理。

2) 煤样按 20℃/min 的升温速率被加热后,分子内能增加,化学吸附增强,并伴随化学反应开始放出  $\text{CO}$ ,在临界温度  $T_1 \geq 80.5^\circ\text{C} \pm$  时,DTG 曲线出现失重质量速率最大点,约为  $-0.01 \sim -0.13 \%$ /min,此刻煤样的物理脱附速率和化学脱附速率达到最大,标志着煤样分子结构中稠环芳香体系周围的烷基侧链、桥键、含氧官能团及其它小分子即将断裂,并以小分子挥发物释放,有腐殖酸生成,析出  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  气体;加上水分的析出与蒸发(主要原因),从而引起煤样失重。

3) 随着煤温继续增加,煤的失重速率逐渐减少(失重仍然进行),表明煤样化学反应的第一、二步速率大于第三步反应速率;断裂的小分子挥发物与空气中的氧气发生氧化放热反应,使储热和温度增加,耗氧速率加快,吸氧速率及吸附量都增大[3],煤样活性结构增强,最终使脱附气量和化学反应生成气量与吸附气量相等;在干裂温度  $T_3 = 175^\circ\text{C} \sim 205^\circ\text{C}$  时,吸附达到动态平衡,失重终止。

4) 吸附平衡稳定之后,煤中的暴露基团随温度的增加而增多,吸氧能力增大,小分子官能团裂解速度加快,芳香环状结构的大分子断键也开始进行,腐殖酸产率达到最高值,煤的吸附与脱附平衡被打破。但因之前氧的消耗量很大,使反应降速,且脱羧和其他氧化反应,使腐殖酸实际产率下降,反应的产气量减少,而之前的水分蒸发,使煤表面空隙增多,化学吸附增大,吸附量大于脱附与反应量,煤样失重速率减缓,质量比增大,失重速率急剧减少,增重开始进行,  $T_4 = 182^\circ\text{C} \sim 216^\circ\text{C}$  为增重开始点的温度,直到温度  $T_2 = 272^\circ\text{C} \sim 278^\circ\text{C}$ ,失重速率达到最小值  $0.03 \sim -0.07 \%$ /min,该阶段为缓慢增重阶段。

5) 此后煤样的增重一直持续到煤样的着火点温度  $T_5 = 316^\circ\text{C} \sim 319^\circ\text{C}$  (煤的结构差异不同,热解的起点温度也不同),质量比约为 98.82%~99.05%。此时体系开始进入第二个热解燃烧失重台阶,在此温度下煤中的活性结构数量和对氧的吸附量达到最大,标示着稠环芳香核体开始裂解,液态挥发物(煤焦油)大量排出、燃烧。进入急剧失重和快速吸氧的燃烧阶段,耗氧量增大,同时释放出大量的挥发分气体,煤样失

Table 1. Characteristic temperature points of different size coal samples

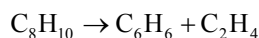
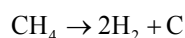
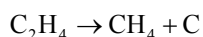
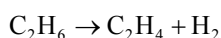
表 1. 不同粒径煤样特征温度点

粒径	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	$T_4/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$
40~80	80.5	272.5	174.5	182.5	319.5
20~40	98.0	277.5	205.5	216.0	316.0

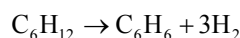
重加速, 并伴有剧烈的热解反应, TG 曲线失重增大。427°C ± 450°C 时焦油产率最大, 427°C~550°C 气体析出量最大, Mohindar 等利用顺磁共振装置分析了三种烟煤的热解实验也表明, 自由基在 427°C 之后有一个突破<sup>[1]</sup>, 浓度达到最大, 反应活化能为 105 KJ/mol; 缩聚芳烃的裂解首先是从桥键断裂成自由基碎片开始, 氢自由基进攻最外层芳环, 环烃环打开, 侧链裂解, 说明该阶段自由基主要为脂肪烃侧链及官能团断裂导致, 此时半焦芳香层片的平均尺寸和核密度变化不明显, 说明该过程缩聚反应不太显著。

6) 热解后期(600~900 ± 10°C)为二次脱气阶段(挥发物离开固体颗粒物的反应), 主要发生缩聚反应, 生成的大部分都是杂链聚合物, 有官能团的结构特征(如-OCO-, -NHCO-), 低分子物质相互作用生成高分子物质, 热解的自由基相互结合, 液固相分子缩聚, 同时析出小分子挥发分气体, 焦油析出量很少, 产生半焦。继续升温芳香结构脱氢聚缩, 半焦密度增加, 体积收缩, 半焦聚缩变成焦炭, 该阶段是对煤黏结成焦和固态产品质量影响最大的阶段。

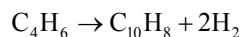
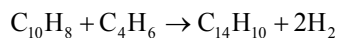
裂解反应为:



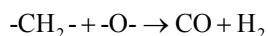
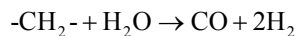
脱氢反应:



聚合反应:



桥键分裂:



### 3. 结论

通过热重分析确定了煤样失重速率的最大的临界点温度  $T_1$ 、失重最小点的增速温度  $T_2$ 、失重终止点的干裂温度  $T_3$ 、增重开始点的活性温度  $T_4$ 、煤样着火温度点  $T_5$  等特征温度点和最大增重比(20~40 目为 0.57%、40~80 目为 0.22%), 直观的反应了煤样不同氧化阶段不同温度下增/失重的变化, 得出不同温度下的产气量的强弱和煤分子活性侧链基团的关系, 为自燃防灭火提供了有益参考。

### 参考文献

- [1] 胡文斌, 等. 煤着火特性的热重分析研究[J]. 电站系统工程, 2005, 21(2): 8-9.
- [2] 贾海林, 等. 煤氧化 - 热解进程的增失重阶段与动力学三因子分析[J]. 中国安全生产科学技术, 2015, 11(8): 112-118.
- [3] 何启林. TG-DTA-FTIR 技术对煤氧化过程的规律性研究[J]. 煤炭学报, 2005, 30(1): 53-57.

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2330-5231，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[jocr@hanspub.org](mailto:jocr@hanspub.org)