

利用拉曼光谱研究大柳塔煤热解焦结构及其燃烧性能

徐艳梅¹, 潘志彦^{1,*}, 胡浩权²

(1. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310032;

2. 大连理工大学化工学院 煤化工研究设计所, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以大柳塔煤为研究对象, 利用拉曼光谱研究了大柳塔原煤、富镜质组煤样、富惰质组煤样和脱矿煤样的热解焦结构以及热解煤焦的燃烧性能。结果表明, 相同热解条件下, 相比于大柳塔原煤样热解焦, 脱矿煤样热解焦具有更多的大芳香环结构(≥ 6 环)、更高的着火温度和更低的燃烧性能; 相比于富镜质组煤样热解焦, 富惰质组煤样热解焦的大芳香环结构含量更高, 燃烧性能更低, 且富惰质组煤焦的燃尽能力明显低于富镜质组煤焦的燃尽能力。大柳塔煤焦的着火温度(t_i)、燃烧反应性指数(t_{index})和拉曼光谱D峰的位移(W_D)具有较好的相关性, 二次曲线拟合得到关联式的相关系数 R^2 分别为0.9159和0.7133, 但燃尽温度和 W_D 无明显相关性, 说明大柳塔煤焦的炭结构对煤焦的着火温度和燃烧反应性指数具有规律性的影响, 但对煤焦燃尽能力的影响没有规律性。

关键词:拉曼光谱; 低变质煤; 显微组分; 热解; 燃烧反应性

中图分类号: TQ530.2

文献标识码: A

Study on structure and combustion performance of Daliuta coal pyrolysis char by Raman spectroscopy

XU Yan-mei¹, PAN Zhi-yan^{1,*}, HU Hao-quan²

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;

2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Institute of Coal Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In this study, the structure and combustion performance of pyrolysis chars from Daliuta raw coal, vitrinite-rich sample, inertinite-rich sample and demineralized coal sample were studied by Raman spectroscopy. The results showed that under the same pyrolysis conditions, compared with the pyrolysis char from Daliuta raw coal sample, the pyrolysis char from the demineralized coal sample has more large aromatic ring systems (≥ 6 rings), higher ignition temperature and much low combustion performance. The combustion performance of pyrolysis char from inertinite-rich sample is lower than that from vitrinite-rich sample, and the burnout capacity of pyrolysis char from inertinite-rich sample is far lower than that from vitrinite-rich sample. The ignition temperature (t_i), the combustion reactivity index (t_{index}) and the wavenumber of D band (W_D) in the Raman spectrum of Daliuta coal char has a good correlation; the correlation coefficients R^2 obtained by the quadratic curve fitting are 0.9159 and 0.7133, respectively. There is no obvious correlation between burn-out temperature and W_D of Daliuta coal char, indicating that the carbon structure of Daliuta coal char has a significant impact on the ignition temperature and combustion reactivity index of the char, but is no regular effect on the burn-out ability of the char.

Key words: Raman spectroscopy; low-rank coal; macerals; pyrolysis; combustion reactivity

基于中国多煤、贫油、少气的一次能源储量结构, 煤炭在中国能源消费中的主导地位在短期内很难改变。煤燃烧发电是其利用的主要方式, 煤直接燃烧过程中会产生大量的 CO_2 、 SO_2 、 NO_x 和烟尘等物质, 对环境造成了严重的污染^[1], 同时煤传统的燃烧利用不利于能源的高效利用。因此, 迫切需要发展清洁煤转化技术, 解决燃煤造成

的环境污染问题并提高煤炭的利用效率。煤热解技术是洁净煤技术中最具有应用前景的技术之一, 可以从煤炭中生产高价值的化学品并得到煤焦^[2]。此外, 煤热解是煤转化技术(如燃烧、气化、液化)中必不可少的步骤^[3]。因此, 煤热解行为的研究对于了解煤的物理化学结构、后续加工利用及最佳工艺条件的确定有着重要的指导作用, 为

Received: 2021-03-01; Revised: 2021-05-06

* Corresponding author. Tel: 0571-88320061, E-mail: panzhiyan@zjut.edu.cn.

The project was supported by the National Key R&D Program of China (2016YFB0600301).

国家重点研发计划(2016YFB0600301)资助

发展新的高效洁净煤转化技术提供可靠的理论支持,同时对环境保护和资源的高效利用具有重大意义。

但目前煤热解技术存在油气收率低和系统运行稳定性差等技术难题。显微组分是煤的基本组成单元,显微组分结构的差异会影响煤热解行为以及产物的分布和结构。Zhao 等^[4]发现,相对于镜质组,平朔煤的惰质组的热解反应性较低,焦油和气体的产率较低。随热解温度的升高,镜质组煤焦和惰质组煤焦的元素组成差异减小,并且在 650 ℃ 下热解焦具有相似的元素组成和结构特征。Roberts 等^[5]发现,南非煤的富惰质组和富镜质组在 700–1000 ℃ 下热解煤焦的化学结构相似,但物理结构具有较大差异,富惰质组煤焦的密度更大。与平朔煤和南非煤的研究结果不同,Sun 等^[6]在从神木烟煤中分离出镜质组和惰质组热解前后的煤焦结构研究中,发现在相同的热解温度下 ($\leq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$),与镜质组煤焦相比,惰质组煤焦具有较高的碳含量、芳构化程度以及较少的氢含量。可以看出煤的显微组分对煤热解的影响尚未形成较为成熟的结论,这也说明了煤显微组分的复杂性以及继续研究的必要性。

拉曼光谱技术具有样品制备简单、可原位分析等优点,拉曼光谱对碳质材料的结构状态非常敏感,可以为碳结构的有序度提供可靠的信息,是表征炭材料最常用的技术之一^[7–9]。在过去的 30 年里,研究人员成功地将拉曼光谱应用于煤的结构分析^[10–13]。基于此,本文以大柳塔煤为研究对象,利用拉曼光谱研究了煤中显微组分对煤样热解焦结构变化的影响,并探究了显微组分与煤焦燃烧性能的关系。

1 实验部分

1.1 煤样样品

大柳塔煤属于烟煤中的不黏煤,原煤用 DLT-R 表示。实验煤样首先粉碎研磨并过 100 目筛。通常在研究中采用密度梯度离心法分离显微组分,为了避免显微组分分离过程中化学试剂对煤结构的影响,本研究中通过手选从 DLT-R 煤样得到不同显微组分含量的煤样,即大柳塔富镜质组煤样 (DLT-V) 和大柳塔富惰质组煤样 (DLT-I)。参照文献^[14],对 DLT-R 煤样进行盐酸-氢氟酸脱灰处理,脱灰处理后的煤样为 DLT-D 煤。

煤样的显微组分含量以及工业分析、元素分析数据分别见表 1 和表 2。

表 1 煤样的显微组分含量

Table 1 Vitrinite, inertinite and liptinite groups content in coal samples

Sample	Demineralized basis $\varphi/\%$		
	Vitrinite	Inertinite	Liptinite
DLT-R	62.8	36.2	1.0
DLT-V	93.0	5.8	1.2
DLT-I	35.7	63.6	0.7

表 2 煤样的工业分析和元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analyses of coal samples

Sample	Proximate analysis $w/\%$			Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$					H/C^{b}	O/C^{b}
	M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	C	H	N	S	O^{a}		
DLT-R	2.44	13.14	35.72	79.53	4.76	0.92	0.23	14.56	0.72	0.14
DLT-D	1.93	0.94	35.00	76.06	4.93	0.92	0.46	17.63	0.78	0.17
DLT-V	2.33	2.64	40.04	78.53	5.63	1.10	0.19	14.55	0.86	0.14
DLT-I	2.57	4.41	30.60	80.33	4.45	0.89	0.54	13.79	0.66	0.13

M_{ad} : moisture of air-dried coal sample; A_{d} : ash content of dry-based coal sample; V_{daf} : volatile matter of dry ash-free coal sample; $^{\text{a}}$: by difference; $^{\text{b}}$: atomic ratio

1.2 热解与分析

1.2.1 煤样的热重分析

煤的热重分析在德国 NETZSCH-STA409PC/PG

型综合热分析仪上进行。实验样品为 12 mg 左右,载气为 Ar,气体流量为 35 mL/min,升温速率为 10 ℃/min,从室温升至 900 ℃。

1.2.2 煤焦的制备

对 DLT-R、DLT-D、DLT-V 和 DLT-I 煤样分别在高温热台 (HRTS-1000, 上海绘统, 温度范围: 室温到 1000 °C, 最大升温速率 80 °C/min, 控温精度: 1 °C) 中进行热解得到煤焦。热解气氛为 Ar, 气体流量为 35 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 从室温升高至设定温度 (200、300、400、500、600、700 和 800 °C)。对不同温度热解后煤焦进行收集保存。

1.2.3 红外光谱分析

使用红外光谱分析仪 (IRTracer-100, SHIMADZU, Japan) 分析煤样及煤焦的官能团信息, 测试样品采用衰减全反射红外光谱法, 在 400–4000 cm^{-1} 收集光谱信息, 分辨率为 4 cm^{-1} , 累加扫描 45 次。

1.2.4 拉曼光谱分析

采用 Raman 光谱仪 (LabRAM HR800, 法国 Horiba JobinYvon) 对煤样及煤焦进行定性半定量分析。Raman 光谱测定实验条件为: 激光波长为 531.95 nm, 功率为 1.2 mW, 积分时间 30 s, 光栅为 600-grooves/mm。煤样的拉曼光谱拟合方法主要有拟合成两个峰 (G 峰和 D 峰)、Sadezky 等^[9]提出拟合成五个峰和 Li 等^[15]提出的拟合成 10 个峰三种。其中, 两峰拟合方法和五峰拟合方法均是基于有序程度更高的炭材料的拉曼光谱分析中提出, 而 10 峰拟合方法是基于褐煤及其热解煤焦的拉曼光谱分析中提出, 更适用于煤及煤焦等有序程度较低的炭材料分析。

煤焦的拉曼光谱拟合过程如图 1 所示, 其中, G 峰: $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$, 归属于芳香环平面的 E_{2g} 振动; G_L 峰: $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, 位于 G 峰左侧, 主要代表羰基结构; G_R 峰: $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$, 位于 G 峰右侧, 表征 3–5 环的芳香环; V_L 峰: $\sim 1465 \text{ cm}^{-1}$, 位于 G 峰和 D 峰之间重叠峰谷的左侧, 归属于甲基、亚甲基官能团或半圆芳香环振动; V_R 峰: $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$, 位于 G 峰和 D 峰之间重叠峰谷的右侧, 归属于甲基官能团或半圆芳香环振动; D 峰: $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$, 属于高度有序的炭材料, 表示不少于六环的大芳香环系统^[16]; S 峰: $\sim 1185 \text{ cm}^{-1}$, 归属于芳基和烷基间的 C–C 和芳香环上的 C–H; S_L 峰: $\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$, 位于 S 峰左侧, 归属于芳基烷基醚, 表示桥键结构; S_R 峰: $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$, 位于 S 峰右侧, 归属于芳香环上的 C–H; R 峰: $960\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$, 归属于烷烃和环状烷烃的 C–C。 $G_R + V_L + V_R$ 峰与 D 峰的面积比 ($A_{(G_R + V_R + V_L)}/A_D$) 表示煤焦中小芳香环结构和大芳香环结构的含量比^[15],

G 峰半高宽 (FWHM-G) 表示煤焦的芳香化程度, FWHM-G 越小, 芳香化程度越高^[10,17]。

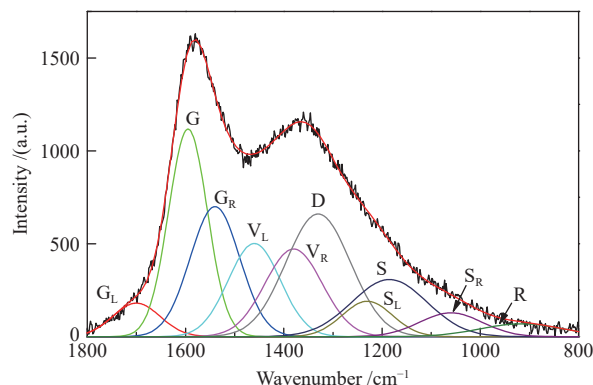


图 1 煤焦拉曼光谱曲线拟合图

Figure 1 An example of curve-fitting for a Raman spectrum of char

1.2.5 煤焦的燃烧性能分析

采用 (STA 409 PC/PG, NETZSCH, Germany) 热重分析仪分析煤焦的燃烧性能。实验取样品约 8 mg 置于坩埚内, 在空气流量为 100 mL/min 下, 从室温以 10 °C/min 升温到 105 °C, 恒温 15 min, 继续以 10 °C/min 升温到 900 °C。

2 结果与讨论

2.1 煤样的分析

2.1.1 煤样的 TG-DTG 分析

如图 2 所示, 大柳塔煤四个样品的 TG-DTG 曲线具有相似的变化趋势。在温度低于 350 °C 时, 煤样的质量变化较为平缓。在 $< 200 \text{ °C}$ 时 DTG 曲线上出现较小的失重速率峰, 主要是煤中水分析出所致^[18,19]。当热解温度为 400–600 °C 时, 煤样质量显著降低, 样品发生了剧烈的热分解反应, DTG 曲线上出现一个大的失重速率峰, 且在 450 °C 时失重速率最大。当温度高于 600 °C 时, 煤样的质量仍然继续减少, 但失重速率显著降低, 该阶段以煤的缩合和分解反应为主。DLT-R 在 685–745 °C 处有明显的失重速率峰, 是由于 DLT-R 中矿物质碳酸盐的分解^[20]。

为了避免样品中灰分和水分含量对失重率的影响, 对实验测得的失重率换算成干燥无灰基煤样的失重率, 大柳塔煤样计算的干燥无灰基样品 TG-DTG 曲线为图 2(b), 干燥无灰基煤样 DLT-R, DLT-D, DLT-V 和 DLT-I 的失重率分别为 32.52%、31.53%、36.62% 和 26.95%。DLT-V 的失重率和最

大失重速率均高于 DLT-I 的失重率和最大失重速率, 表明相对于镜质组, 惰质组分稳定性更好。比较大柳塔煤脱矿前后的 TG-DTG 曲线发现, DLT-D 的失重率稍低于 DLT-R 的失重率。主要是因

为 DLT-R 中矿物质含量较高, 灰分含量为 13.14%, DLT-R 中高含量的矿物质可以促进挥发物的释放。

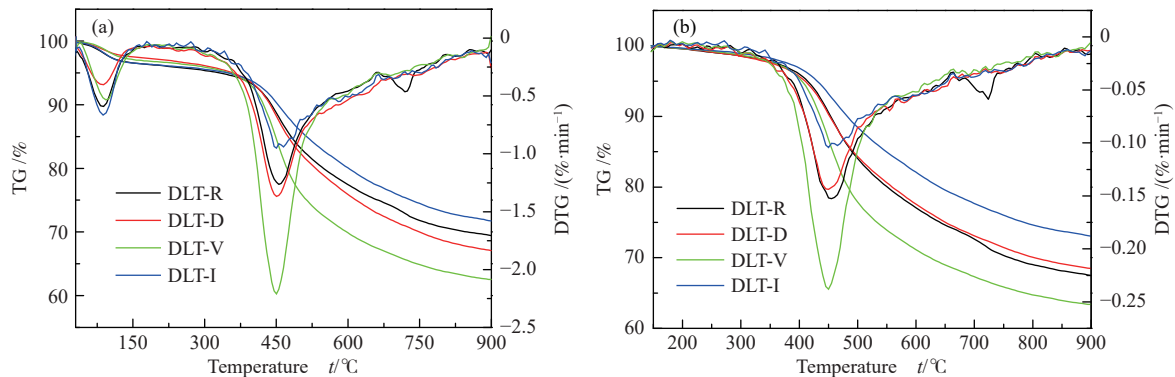


图 2 DLT 煤样的 TG-DTG 曲线
Figure 2 TG-DTG curves of DLT coals
(a): air dried basis; (b): demineralized basis by calculated

2.1.2 红外光谱分析

图 3 为大柳塔煤及其富显微组分煤样红外光谱谱图。DLT 煤样的红外光谱中主要有以下几类吸收峰: 脂肪族结构: 1370、1437、2850、2920 cm^{-1} ; 芳香结构: 744、817、1600 cm^{-1} ; 杂原子基团: 1024、1161、1270、1700 cm^{-1} 。DLT-R 煤样在 1038、912 cm^{-1} [21-23] 处有明显的吸收峰, 表明样品中存在大量的黏土矿物。DLT-I 煤样具有更强的 C=C (1600 cm^{-1}) 振动峰, 表明 DLT-I 煤样中芳环结构含量相对较高。

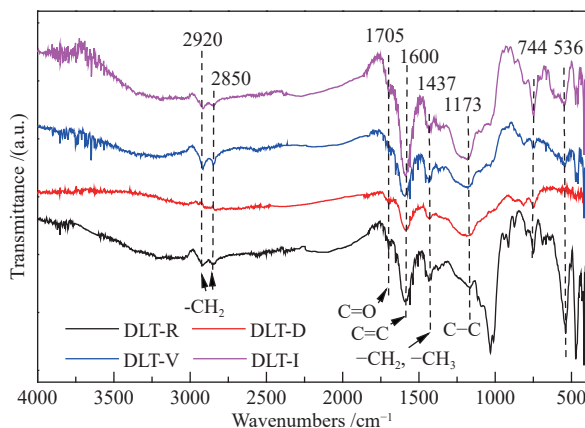


图 3 大柳塔及其富显微组分煤样红外光谱谱图
Figure 3 FT-IR spectra of DLT raw coal and macerals-rich coal samples

2.1.3 拉曼光谱分析

图 4 为大柳塔煤样及富显微组分煤样的拉曼光谱谱图。按 10 峰拟合方法对拉曼光谱进行分

峰拟合, 各峰的拟合参数见表 3。从表 3 中可以看出, DLT 煤的 G 峰位移 (W_G) 为 $(1590.25 \pm 1.09) - (1592.50 \pm 1.36) \text{ cm}^{-1}$ 。DLT 煤的 $A_{(\text{GR} + \text{VR} + \text{VL})}/A_D$ 、D 峰与 G 峰的面积比 (A_D/A_G) 和 FWHM-G 值分别为: $(0.75 \pm 0.04) - (0.90 \pm 0.01)$ 、 $(1.21 \pm 0.03) - (1.51 \pm 0.06)$ 和 $(77.46 \pm 3.07) - (89.84 \pm 1.76) \text{ cm}^{-1}$ 。比较大柳塔煤脱矿前后的拉曼光谱参数可以发现, 脱矿煤含有更低的 $A_{(\text{GR} + \text{VR} + \text{VL})}/A_D$ 值, 更高的 A_D/A_G 值, 表明脱矿处理后煤样的大芳香环系统含量更高, 小芳香环系统 (< 5 环) 减少; 相对于富惰质组, 富镜质组煤样具有更高的 D 峰位移 (W_D)、 $A_{(\text{GR} + \text{VR} + \text{VL})}/A_D$ 和 FWHM-G 值, 更低的 A_D/A_G 值。表明惰质组相对于镜质组大芳香环结构含量更高, 芳香化程度更高。

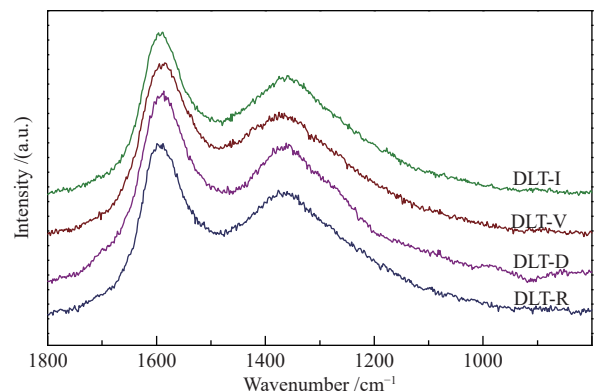


图 4 大柳塔原煤及富显微组分煤样的拉曼光谱谱图
Figure 4 Raman spectra of DLT raw coal and macerals-rich coal samples

表 3 大柳塔原煤及富显微组分煤样的拉曼光谱参数

Table 3 Raman spectrum parameters of DLT raw coal and macerals-rich coal samples

Sample	W_D/cm^{-1}	W_G/cm^{-1}	$A_{(GR+VR+VL)}/A_D$	A_D/A_G	$\text{FWHM-G}/\text{cm}^{-1}$
DLT-R	1360.25(1.71)	1590.63(1.41)	0.85(0.04)	1.35(0.05)	89.11(1.72)
DLT-D	1361.00(1.50)	1590.25(1.09)	0.83(0.03)	1.45(0.06)	86.52(1.27)
DLT-V	1366.45(1.72)	1590.91(1.83)	0.90(0.01)	1.21(0.03)	89.84(1.76)
DLT-I	1361.60(2.58)	1592.50(1.20)	0.80(0.03)	1.42(0.06)	80.15(2.54)

in this experiment, each sample was tested 10 times, the table is the average value of 10 tests, and the value in brackets is the standard deviation value of the 10 tests

2.2 热解煤焦的拉曼光谱分析

2.2.1 大柳塔煤脱矿处理对热解煤焦的影响

图 5 为 DLT-R 煤样不同温度热解后煤焦的红外光谱谱图和拉曼光谱谱图, 红外光谱谱图中 1700 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于醌类、芳香酮 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 反映了芳烃中的含氧共轭双键体系, 随着热解温度的升高逐渐减弱。在 1600 cm^{-1} 出现的强峰, 属于芳香 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动和苯环骨架振动, 该结构较为稳定, 在低温下几乎没有变化, 当热解温度 $\geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 随着温度的继续升高, 煤焦结构逐渐芳香化, 芳香环系统的尺寸增加并且使得芳香族 $\text{C}=\text{C}$ 拉伸受到限制, 1600 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐减

弱。 1437 cm^{-1} 处的吸收峰主要归属于烷链结构上的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 不对称弯曲振动, 随着热解温度的升高逐渐减小, 在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时完全消失。当热解温度 $< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 煤焦的拉曼光谱峰强度几乎没有变化, 当温度 $\geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 拉曼峰强度迅速下降。煤样的拉曼峰强度主要受煤焦的拉曼散射能力和含氧官能团影响^[24]。一方面, 随着芳香环系统的缩合, 煤焦的光吸收性将增强, 拉曼散射强度降低, 拉曼峰强度减小; 另一方面, 煤焦的拉曼强度由于煤焦中含氧官能团和芳香环结构之间的共振效应而增强, 含氧官能团的损失会极大地减少共振效应, 从而减小拉曼峰强度。

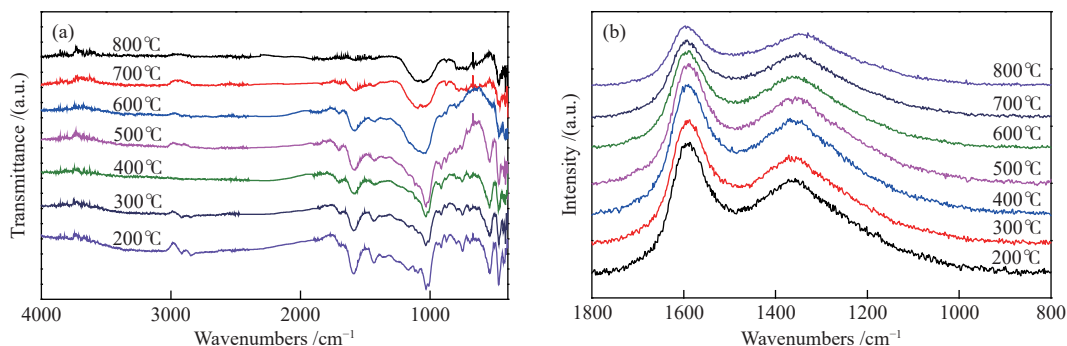


图 5 DLT-R 不同温度下热解煤焦的 (a) 红外光谱谱图和 (b) 拉曼光谱谱图

Figure 5 Spectra of chars obtain from DLT-R under different temperatures: (a): FT-IR spectra; (b): Raman spectra

对图 5(b) 中的谱图进行分峰拟合处理得到拉曼光谱特征参数如图 6 所示。DLT-D 煤焦的拉曼光谱特征参数随热解温度的变化和 DLT-R 煤焦具有相似的变化趋势, 当热解温度低于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 煤焦的拉曼光谱特征参数变化不明显, 当热解温度从 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, DLT-R 和 DLT-D 煤焦的 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 值分别从 (0.91 ± 0.03) 和 (0.82 ± 0.02) 减小到 (0.67 ± 0.02) 和 (0.51 ± 0.04) , A_D/A_{all} 值分别从 (0.31 ± 0.01) 和 (0.33 ± 0.01) 增加到 (0.37 ± 0.01) 和 (0.43 ± 0.01) , 表明煤焦中小芳香环 (3-5 环) 结构减少, 大芳香环 (> 6 环) 结构增多。这与文献的结论一致, 煤在低温下热解主要发生脂肪侧链、低

分子化合物和含氧官能团等的裂解, 随着热解温度的升高, 煤焦中主要发生缩合反应, 小的芳香环发生缩合反应生成大的芳香环^[24,25]。但在相同热解条件下, DLT-D 煤焦的 W_D 和 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 小于 DLT-R 煤焦的 W_D 和 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 值, DLT-D 煤焦的 A_D/A_{all} 和 A_D/A_G 大于 DLT-R 煤焦的 A_D/A_{all} 和 A_D/A_G 值, 表明 DLT-D 煤焦中大芳香环结构的相对含量更多, 有序化程度更高。在煤样的酸洗脱矿过程中, 煤中的矿物质颗粒溶解在酸液里, 在煤颗粒中留下了空隙, 和原煤相比, 脱矿煤样比表面积增加, 产生了更多的中孔^[26], 矿物的去除导致孔隙连通性提高了几个数量级^[27]。另一方面, 自由

基在煤的热解过程中起关键作用, 煤的热解过程主要是自由基的生成和相互反应的过程, 而煤样的酸洗脱矿过程中的氧化作用增加了煤样中自由

基的数量^[28], 从煤样的元素分析(表 2)可以看出, 脱矿煤样和原煤样相比具有较高的氧含量。

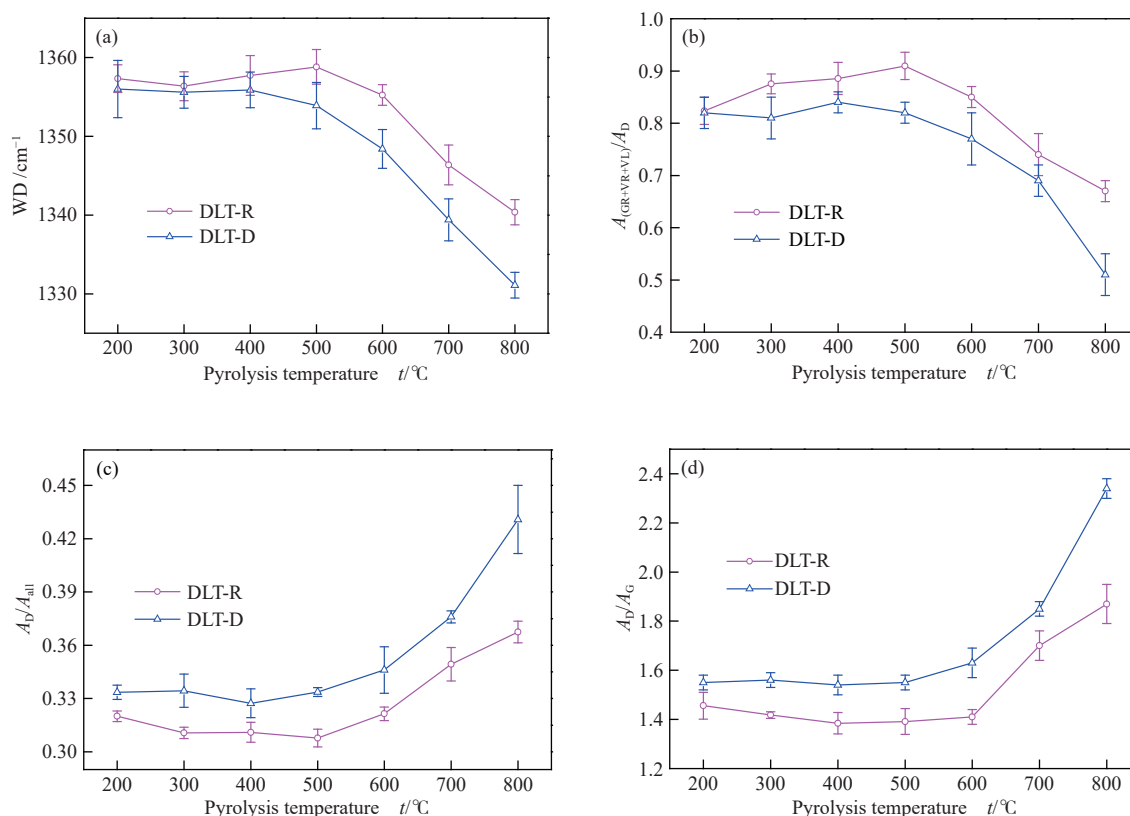


图 6 DLT-R 和 DLT-D 热解煤焦的拉曼光谱特征参数

Figure 6 Raman spectra characteristic parameters of the chars from DLT-R and DLT-D pyrolysis

(a): W_D ; (b): $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$; (c): A_D/A_{all} ; (d): A_D/A_G

2.2.2 富显微组分大柳塔煤热解煤焦结构

DLT-V 和 DLT-I 煤样在不同温度 (200–800 °C) 下热解煤焦的拉曼光谱进行分峰拟合得到煤焦的拉曼光谱特征参数, 见图 7。从图 7 可以看出, DLT-V 煤焦和 DLT-I 煤焦的拉曼光谱特征参数随热解温度具有相似的变化趋势。当热解温度 ≤ 500 °C 时, DLT-V 煤焦的 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 值没有明显变化, 当热解温度高于 500 °C 时, DLT-V 煤焦的 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 随着温度的升高从 (0.93 ± 0.02) 快速减小到 (0.68 ± 0.02) , 而 DLT-I 煤焦的 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 值在热解温度高于 400 °C 后从 (0.88 ± 0.04) 降低到 (0.64 ± 0.02) 。相同热处理条件下, DLT-V 煤焦的 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 值明显大于 DLT-I 煤焦的 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 值, 相对于镜质组, 惰质组热解煤焦中小芳香环结构含量更低。DLT-V 和 DLT-I 煤焦的 A_D/A_{all} 值在热解温度低于 500 °C 时没有明显变化, 后随热解温度的升高快速增大, 分别从 (0.30 ± 0.01) 和 $(0.32 \pm$

$0.01)$ 增加到 (0.36 ± 0.01) 和 (0.38 ± 0.01) , 且相同热处理条件下, DLT-V 煤焦的 A_D/A_{all} 值明显小于 DLT-I 煤焦的 A_D/A_{all} 值。惰质组在成煤过程的泥炭化阶段主要发生丝炭化作用, 植物的木质纤维组织在强氧化的环境下生成富碳贫氢的物质^[29], 惰质组相对于镜质组具有较高的芳香烃含量, 芳构化程度更高^[6,21,30], 所以和富镜质组煤焦相比, 富惰质组煤焦中具有更高含量的大芳香环体系。

2.3 热解煤焦的燃烧性能

煤焦的燃烧在热分析仪上进行。为了了解煤焦的燃烧性能, 对不同煤焦的燃烧 TG-DTG 曲线进行分析。根据文献^[31–33], 引入燃烧参数: 着火温度 (t_i)、失重速率最大时温度 (t_{max})、燃尽温度 (t_b) 和燃烧反应性指数 (t_{index})。 t_i 是评价煤焦着火特性的主要指标, 它反映了煤焦着火的难易程度。 t_{max} 对应于 DTG 曲线上失重速率最大时的温度。 t_b 表示煤焦可燃成分燃烧 98% 时的温度, 反映了煤焦

的燃尽能力。 t_{index} 是指可燃成分转化率为 20% 时的温度, 是反映煤焦燃烧的综合指数, t_{index} 值越

高, 煤焦的燃烧反应性越差。

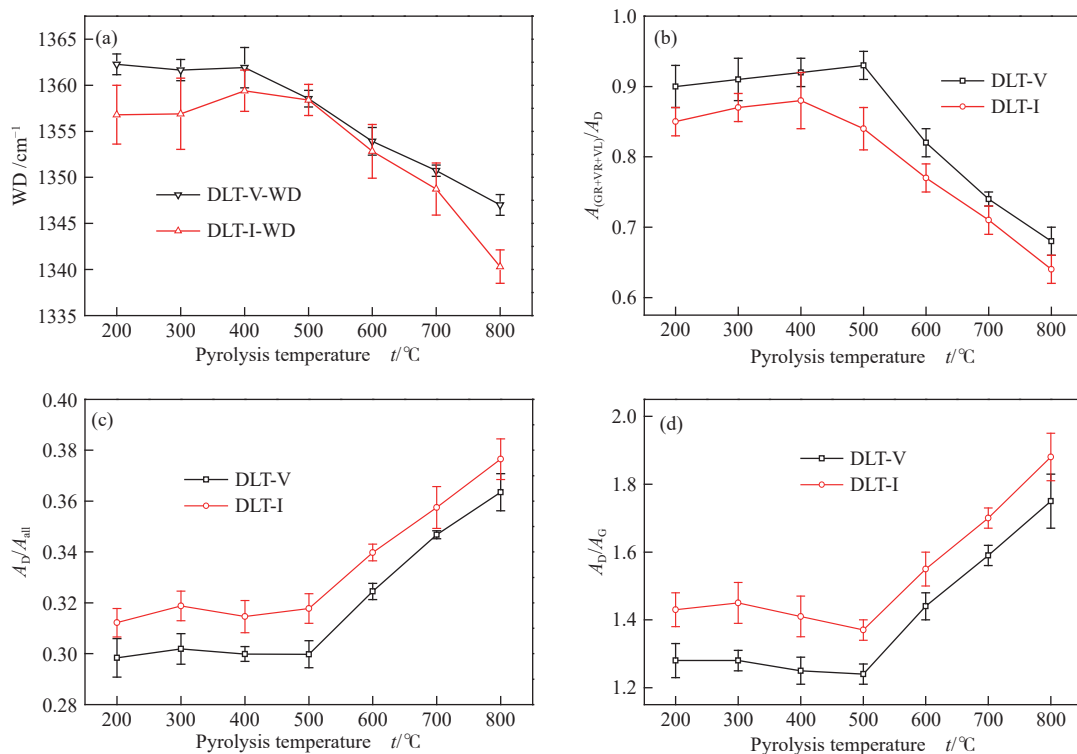


图 7 DLT-V 和 DLT-I 热解煤焦的拉曼光谱特征参数

Figure 7 Raman spectra characteristic parameters of the chars from the DLT-V and DLT-I pyrolysis

(a): W_D ; (b): $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$; (c): A_D/A_{all} ; (d): A_D/A_G

2.3.1 脱矿处理对大柳塔煤热解煤焦燃烧性能的影响

图 8 是 DLT-R 煤焦燃烧 TG 和 DTG 曲线, 从 DTG 曲线中可以看出, 煤焦燃烧过程中在 370–640 °C 有一个主要的失重峰, 为煤焦燃烧过程中挥发分析出燃烧和固定碳的燃烧失重阶段。尽管

DLT-R 煤样中含有高达 13.14% 的灰分, 但 DLT-R 煤焦在燃烧过程中没有淖毛湖煤焦燃烧中出现的缓慢燃烧阶段^[13], 主要是因为大柳塔煤是一种不黏煤, 加热过程中几乎不会软化熔融产生胶质体, 不会固化黏结成块。煤焦在燃烧过程中和氧气充分接触, 燃烧是一个连续的过程。

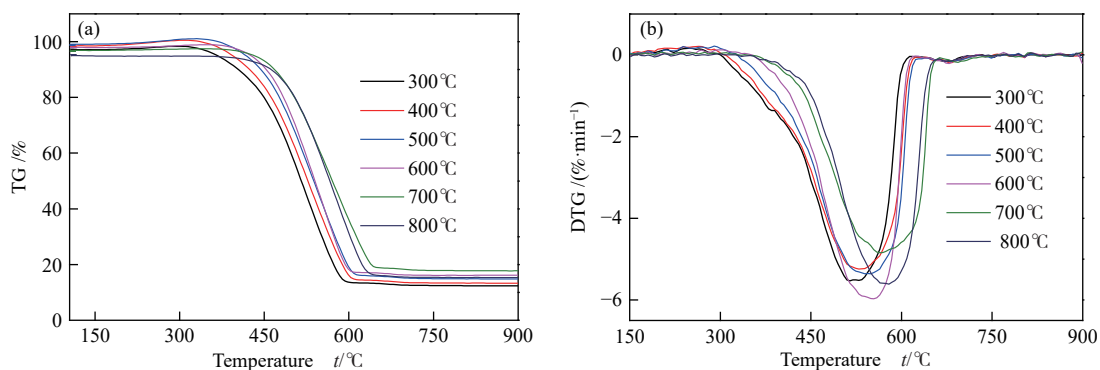


图 8 DLT-R 煤焦燃烧 (a) TG 和 (b) DTG 曲线

Figure 8 Curves of DLT-R chars combustion

从 DLT-R 煤焦燃烧特征参数随热解温度的变化(图 9(a))可以看出, 煤焦燃烧的 t_i 、 t_{max} 、 t_{index} 随

热解温度的升高而逐渐升高, 表明煤焦的着火难度逐渐增加, 煤焦的燃烧性能逐渐变差。图 9(b)

为 DLT-D 煤焦燃烧特征参数随温度的变化。可以看出, 随着热解温度的升高, DLT-D 煤焦燃烧的 t_i 、 $t_{\max}$ 、 t_{index} 逐渐增大, 当热解温度从 300 °C 升高到 800 °C 时, DLT-D 煤焦的 t_{index} 从 448 °C 线性增加到 508 °C, 表明煤焦的燃烧性能逐渐变差。比较 DLT-R 煤焦和 DLT-D 煤焦的燃烧性能发现, 相同热解温度下, DLT-D 煤焦的 t_{index} 大于 DLT-R 煤

焦 t_{index} , DLT 煤脱矿后的热解煤焦燃烧反应性较差。赵云鹏等^[34]的研究也报道了煤中的内在矿物质降低了煤焦的着火温度。可能的原因是矿物质含量较高的煤焦中存在一种或多种矿物质催化煤焦的氧化燃烧^[35], Song 等^[36]的研究也表明, 脱矿处理提高了褐煤的着火温度和表观活化能, 降低了燃烧反应性指数。

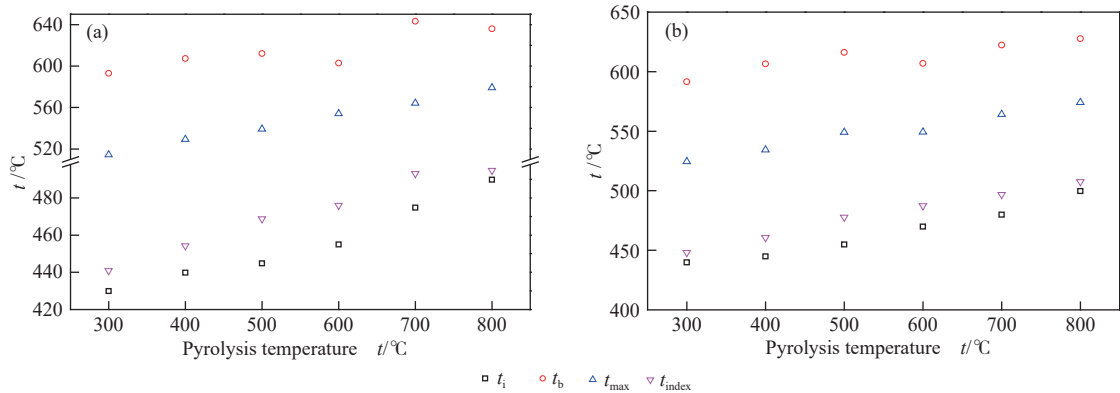


图 9 燃烧特征参数 (t_i 、 t_b 、 $t_{\max}$ 、 t_{index}) 随热解温度的变化

Figure 9 Change of combustion characteristic parameters (t_i , t_b , $t_{\max}$, t_{index}) of chars with pyrolysis temperature
(a): DLT-R chars; (b): DLT-D chars

2.3.2 富显微组分大柳塔煤样热解煤焦的燃烧性能

从 DLT-V 和 DLT-I 煤焦燃烧特征参数随热解温度的变化(图 10)可以看出, 煤焦燃烧的 t_i 、 $t_{\max}$ 、 t_{index} 随热解温度的升高而逐渐升高, 表明煤焦的着火难度逐渐增加, 煤焦的燃烧性能逐渐变差。当热解温度从 300 °C 升高到 800 °C 时, DLT-V 煤焦的 t_{index} 从 445 °C 升高到 493 °C, 而 DLT-I 煤焦的 t_{index} 从 450 °C 升高到 507 °C。和 DLT-V 煤焦的燃烧性能相比, 相同热解温度下, DLT-I 煤焦的 t_{index} 略大于 DLT-V 煤焦的 t_{index} , DLT-I 煤焦的 t_b 明

显大于 DLT-V 煤焦的 t_b , 表明 DLT-I 煤焦的燃烧性能较差, 且燃尽困难。DLT-V 中高镜质组含量使煤样中挥发分含量比 DLT-I 中挥发分含量更高, 当热解温度高于 400 °C 时, DLT-V 比 DLT-I 脱除更多的挥发分(图 2), 热解煤焦中形成更多的孔结构, 有利于煤焦燃烧过程中的传质传热^[37]。另一方面, 结合煤焦的拉曼光谱分析结果, DLT-I 煤焦比 DLT-V 煤焦具有更小的 $A_{(\text{GR} + \text{VR} + \text{VL})}/A_{\text{D}}$ 值和更大的 $A_{\text{b}}/A_{\text{all}}$ 值, DLT-I 煤焦的大芳香环结构含量更高, 结构更稳定, 燃烧更困难。

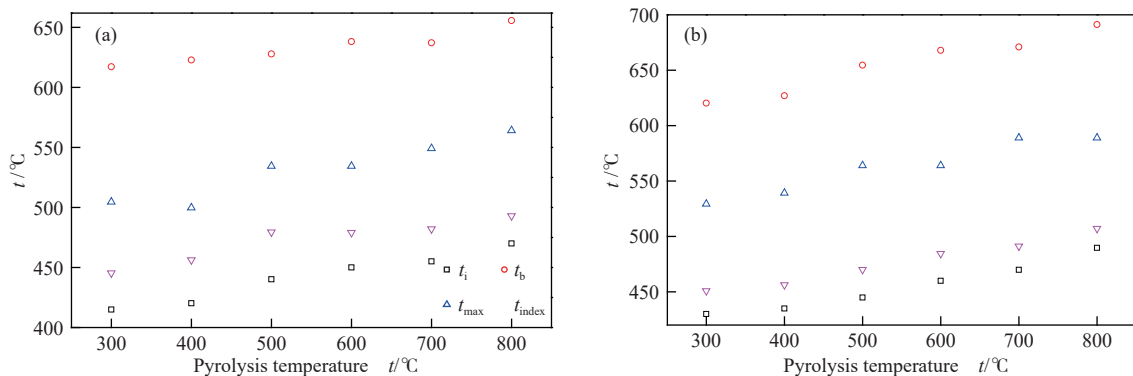


图 10 燃烧特征参数 (t_i 、 t_b 、 $t_{\max}$ 、 t_{index}) 随热解温度的变化

Figure 10 Change of combustion characteristic parameters (t_i , t_b , $t_{\max}$, t_{index}) of chars with pyrolysis temperature
(a): DLT-V chars; (b): DLT-I chars

2.3.3 拉曼光谱与煤焦燃烧性能的相关性

为了研究煤焦的拉曼光谱参数和其燃烧性能的关系, 对大柳塔原煤、脱矿煤样及富显微组分煤样在 300–800 °C 热解后的共 24 个煤焦的拉曼光谱参数和燃烧性能进行了分析。Hinrichs 等^[38]研究了从泥炭到无烟煤的 35 种煤样的拉曼光谱和镜质组反射率 (R_r), 发现 W_D 和 R_r 具有较好的线性相关性, 随着 R_r 的增加, W_D 减小。镜质组反射率与镜质组中芳香族单元的数量和大小相关。物质的反射率取决于其折射率和吸收指数, 这两者都取决于离域电子的数量, 因此与物质的芳香性相关。炭材料拉曼光谱中 D 峰位移表明有机物变质过程中芳香族化合物的演化^[39], D 峰向小波数方向偏移与芳香结构的生长有关。对大柳塔热解煤焦的拉曼光谱特征参数分析发现, W_D 和 $A_{(GR+VR+VL)}/$

A_D 随热解温度 (200–800 °C) 具有相似的变化趋势, 和 A_D/A_{all} 及 A_D/A_G 具有相反的变化趋势, W_D 值可快速表示煤焦中芳香环结构信息。

图 11 为大柳塔原煤及富显微组分煤样热解煤焦燃烧性能参数 t_i 、 t_{index} 、 t_b 和拉曼特征参数 W_D 的关系图。从图中可以看出, 大柳塔煤焦的 t_i 、 t_{index} 和 W_D 都具有较好的相关性, 二次曲线拟合得到的相关系数分别为 0.9159 和 0.7133; 而 t_b 和 W_D 之间没有明显相关性。说明大柳塔煤焦的碳结构对煤焦的着火温度和燃烧反应性指数具有明显规律性的影响, 但对煤焦燃尽能力的影响无明确的规律。煤焦的燃烧性能还受其孔结构等的影响^[40]。Han 等^[41]的研究也表明, 煤焦的着火温度随煤焦芳香性增加而提高, 燃尽温度受煤焦中小环结构含量和大环结构含量的比值以及孔结构共同影响。

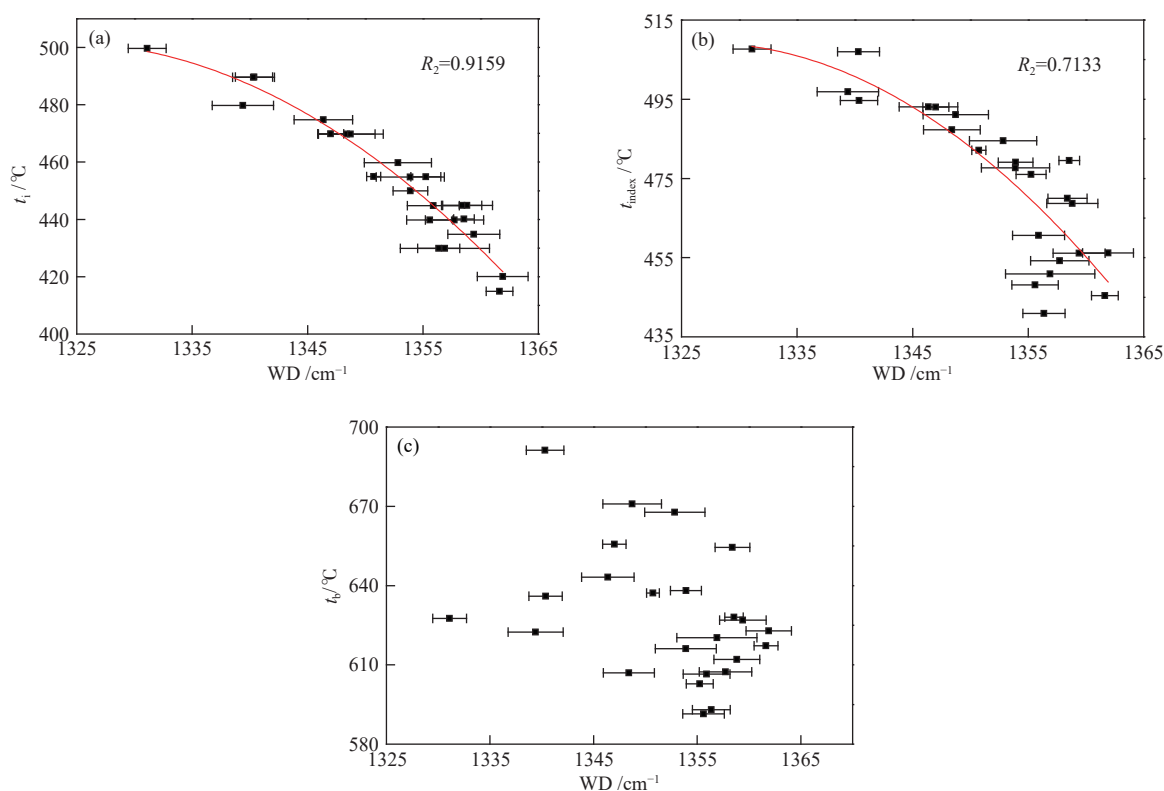


图 11 大柳塔煤焦燃烧性能参数 (a) t_i 、(b) t_{index} 、(c) t_b 和拉曼特征参数 W_D 的相关性
Figure 11 Correlation between the DLT chars reactivity parameters (a) t_i , (b) t_{index} , (c) t_b and W_D

通过分析煤焦的拉曼光谱特征参数和煤焦的燃烧性能发现, 大柳塔煤焦 t_i 、 t_{index} 和拉曼特征参数 W_D 的相关性较高, 可能是因为大柳塔煤属于不黏煤, 煤焦不黏结成块, 燃烧过程中和空气接触比较均匀, 煤焦的燃烧性能主要受其碳结构的影响。大柳塔原煤、脱矿煤样和富显微组分煤样热解煤焦的着火温度为 415–500 °C, 燃烧反应性指

数为 441–508 °C。大柳塔煤焦 t_i 和 t_{index} 与其 W_D 的拟合方程分别为公式(1)和公式(2)。

$$t_i = -94660.05 + 143.80W_D - 0.05W_D^2 \quad (1)$$

$$t_{index} = -86059.44 + 130.49W_D - 0.05W_D^2 \quad (2)$$

3 结 论

利用拉曼光谱和 TG-DTG 分析研究了大柳塔

煤不同富显微组分煤样热解煤焦结构和燃烧性能。得到了以下结论:

当热解温度低于 500 °C 时, DLT-R 和 DLT-D 煤焦的拉曼光谱特征参数无明显变化。当热解温度从 500 °C 升温到 800 °C 时, DLT-R 和 DLT-D 煤焦的 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 值分别从 (0.91 ± 0.03) 和 (0.82 ± 0.02) 减小到 (0.67 ± 0.02) 和 (0.51 ± 0.04) , A_D/A_{all} 值分别从 (0.31 ± 0.01) 和 (0.33 ± 0.01) 增加到 (0.37 ± 0.01) 和 (0.43 ± 0.01) 。相同热处理条件下, 脱矿煤样热解煤焦中具有更多的大芳香环系统, 煤焦的有序程度更高。

当热解温度 ≤ 500 °C 时, DLT-V 煤焦的 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 值没有明显变化, 当热解温度高于 500 °C 时, DLT-V 煤焦的 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 随着温度的升高从 (0.93 ± 0.02) 快速减小到 (0.68 ± 0.02) , 而 DLT-I 煤焦的 $A_{(GR+VR+VL)}/A_D$ 值在热解温度高于

400 °C 后从 (0.88 ± 0.04) 降低到 (0.64 ± 0.02) 。相同热处理条件下, 相对于富镜质组煤样, 富惰质组煤样热解煤焦中小芳香环结构含量更低。

煤样的酸洗脱矿处理提高了热解煤焦的着火温度, 降低了燃烧性能。相同热解温度下, 相比于富镜质组煤焦的燃烧性能, 富惰质组煤焦的燃烧性能更差, 且富惰质组煤焦的燃尽能力明显低于富镜质组煤焦的燃尽能力。对大柳塔原煤、脱矿煤样及富显微组分煤样在 300–800 °C 热解后的共 24 个煤焦的拉曼光谱参数和燃烧性能进行了分析。大柳塔煤焦的 t_i 、 t_{index} 和 W_D 都具有较好的相关性, 二次曲线拟合得到的相关系数分别为 0.9159 和 0.7133, 得到大柳塔煤焦 t_i 与其 W_D 的拟合方程为 $t_i = -94660.05 + 143.80W_D - 0.05W_D^2$, 利用该公式可以通过煤焦的拉曼光谱分析煤焦的着火温度。

参考文献

- [1] ZHU J L, JIN L J, LUO Y W, HU H Q, XIONG Y K, WEI B Y, WANG D C. Fast co-pyrolysis of a massive naomaohu coal and cedar mixture using rapid infrared heating[J]. *Energy Convers Manage*, 2020, **205**: 112442.
- [2] REDDY B R, SHRAVANI B, DAS B, DASH P S, VINU R. Microwave-assisted and analytical pyrolysis of coking and non-coking coals: Comparison of tar and char compositions[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2019, **142**: 104614.
- [3] YAN J C, LIU M X, FENG Z H, BAI Z Q, SHUI H F, LI Z K, LEI Z P, WANG Z C, REN S B, KANG S G, YAN H L. Study on the pyrolysis kinetics of low-medium rank coals with distributed activation energy model[J]. *Fuel*, 2020, **261**: 116359.
- [4] ZHAO Y P, HU H Q, JIN L J, HE X F, WU B. Pyrolysis behavior of vitrinite and inertinite from Chinese pingshuo coal by TG-MS and in a fixed bed reactor[J]. *Fuel Process Technol*, 2011, **92**(4): 780–786.
- [5] ROBERTS M J, EVERSON R C, NEOMAGUS H W J P, OKOLO G N, VAN NIEKERK D, MATHEWS J P. The characterisation of slow-heated inertinite- and vitrinite-rich coals from the South African coalfields[J]. *Fuel*, 2015, **158**: 591–601.
- [6] SUN Q L, LI W, CHEN H K, LI B Q. The variation of structural characteristics of macerals during pyrolysis[J]. *Fuel*, 2003, **82**(6): 669–676.
- [7] WANG Y, SERRANO S, SANTIAGO-AVILES J J. Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning[J]. *Synth Met*, 2003, **138**(3): 423–427.
- [8] CHEN H, GOLDER M R, WANG F, JASTI R, SWAN A K. Raman spectroscopy of carbon nanohoops[J]. *Carbon*, 2014, **67**: 203–213.
- [9] SADEZKY A, MUCKENHUBER H, GROTHE H, NIESSNER R, PÖSCHL U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information[J]. *Carbon*, 2005, **43**(8): 1731–1742.
- [10] 徐俊. 基于拉曼光谱分析的煤和煤焦结构与反应性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
(XU Jun. A study of the coal/char structures and combustion reactivity using Raman spectroscopy[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.)
- [11] POTGIETER-VERMAAK S, MALEDI N, WAGNER N, VAN HEERDEN J H P, VAN GRIEKEN R, POTGIETER J H. Raman spectroscopy for the analysis of coal: A review[J]. *J Raman Spectrosc*, 2011, **42**(2): 123–129.
- [12] XU Y M, CHEN X, WANG L, BEI K, WANG J, CHOU I M, PAN Z Y. Progress of Raman spectroscopic investigations on the structure and properties of coal[J]. *J Raman Spectrosc*, 2020, **51**: 1874–1884.
- [13] XU Y M, FU Q Y, HONG Y M, ZHANG Y, WANG L, BEI K, CHOU I M, HU H Q, PAN Z Y. Effects of vitrinite in low-rank coal on the structure and combustion reactivity of pyrolysis chars[J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(28): 17314–17323.
- [14] GONG X Z, GUO Z C, WANG Z. Variation of char structure during anthracite pyrolysis catalyzed by Fe_2O_3 and its influence on char combustion reactivity[J]. *Energy Fuels*, 2009, **23**(9): 4547–4552.
- [15] LI X J, HAYASHI J, LI C Z. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a victorian brown coal[J]. *Fuel*, 2006, **85**(12/13): 1700–1707.
- [16] 赵慧明, 贾挺豪, 王美君, 鲍卫仁, 常丽萍. 昭通褐煤的热解提质及其对气化反应性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2016, **44**(8): 904–910.
(ZHAO Hui-ming, JIA Ting-hao, WANG Mei-jun, BAO Wei-ren, CHANG Li-ping. Upgrading of Zhaotong coal by pyrolysis and its effect on the gasification reactivity[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2016, **44**(8): 904–910.)
- [17] LIU X F, YOU J L, WANG Y Y, LU L M, XIE Y F, YU L W, FU Q. Raman spectroscopic study on the pyrolysis of australian bituminous coal[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2014, **42**(3): 270–276.
- [18] XU S P, ZENG X, HAN Z N, CHENG J G, WU R C, CHEN Z H, MASĚK O, FAN X F, XU G W. Quick pyrolysis of a massive coal sample via

- rapid infrared heating[J]. *Appl Energy*, 2019, **242**: 732–740.
- [19] WANG G J, HOU B L, ZHANG J, WANG H, GAO D Y, CHANG G Z, THALLADA B. Effect of pressure and H₂ on the pyrolysis characteristics of lignite: Thermal behavior and coal char structural properties[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2018, **135**: 1–9.
- [20] FAN C, YAN J W, HUANG Y R, HAN X X, JIANG X M. XRD and TG-FTIR study of the effect of mineral matrix on the pyrolysis and combustion of organic matter in shale char[J]. *Fuel*, 2015, **139**: 502–510.
- [21] 余晓露, 白帆, 李志明. 衰减全反射-显微傅立叶变换红外光谱原位分析煤有机显微组分[J]. *石油实验地质*, 2012, **34**(6): 664–670. (YU Xiao-lu, BAI Fan, LI Zhi-ming. Application of attenuated total reflectance-micro-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy to in situ study of coal macerals[J]. *Pet Geol Exp*, 2012, **34**(6): 664–670.)
- [22] TIRONI A, TREZZA M A, SCIAN A N, IRASSAR E F. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans[J]. *Constr Build Mater*, 2012, **28**(1): 276–281.
- [23] OBOIRIEN B O, ENGELBRECHT A D, NORTH B C, DU CANN V M, VERRYIN S, FALCON R. Study on the structure and gasification characteristics of selected south african bituminous coals in fluidised bed gasification[J]. *Fuel Process Technol*, 2011, **92**(4): 735–742.
- [24] ZHANG L, LI T T, QUYN D, DONG L, QIU P H, LI C Z. Structural transformation of nascent char during the fast pyrolysis of mallee wood and low-rank coals[J]. *Fuel Process Technol*, 2015, **138**: 390–396.
- [25] ZHANG L, KAJITANI S, UMEMOTO S, WANG S, QUYN D, SONG Y, LI T T, ZHANG S, DONG L, LI C Z. Changes in nascent char structure during the gasification of low-rank coals in CO₂[J]. *Fuel*, 2015, **158**: 711–718.
- [26] SHARMA A, MATSUMURA A. A comparative study on demineralization of coals by acid-washing and solvent-extraction methods for low temperature catalytic coal gasification application[J]. *Carbon Resour Convers*, 2019, **2**(3): 175–181.
- [27] WANG M F, WANG J J, TAO S, TANG D, WANG C, YI J. Quantitative characterization of void and demineralization effect in coal based on dual-resolution X-ray computed tomography[J]. *Fuel*, 2020, **267**: 116836.
- [28] LIU J X, JIANG X M, HAN X X, SHEN J, ZHANG H. Chemical properties of superfine pulverized coals. Part 2. demineralization effects on free radical characteristics[J]. *Fuel*, 2014, **115**: 685–696.
- [29] 何选明. 煤化学[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2014. (HE Xuan-ming. *Coal Chemistry*[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014.)
- [30] 毛宁, 王强, 杨妍, 徐敦信, 冯炜, 张金鹏, 白红存, 郭庆杰. 基于显微组分化学键特征的宁夏庆华煤热解特性及动力学分析[J]. *化工学报*, 2020, **71**(2): 811–820. (MAO Ning, WANG Qiang, YANG Yan, XU Dun-xin, FENG Wei, ZHANG Jin-peng, BAI Hong-cun, GUO Qing-jie. Pyrolysis characteristics and kinetics analysis of Qinghua coal, Ningxia based on chemical bonding characteristics of macerals[J]. *CIESC J*, 2020, **71**(2): 811–820.)
- [31] XU J L, BAI Z Q, BAI J, KONG L X, LV D M, HAN Y N, DAI X, LI W. Physico-chemical structure and combustion properties of chars derived from co-pyrolysis of lignite with direct coal liquefaction residue[J]. *Fuel*, 2017, **187**: 103–110.
- [32] MENG F R, YU J L, TAHMASEBI A, HAN Y N. Pyrolysis and combustion behavior of coal gangue in O₂/CO₂ and O₂/N₂ mixtures using thermogravimetric analysis and a drop tube furnace[J]. *Energy Fuels*, 2013, **27**(6): 2923–2932.
- [33] XU J, TANG H, SU S, LIU J W, XU K, QIAN K, WANG Y, ZHOU Y B, HU S, ZHANG A C, XIANG J. A study of the relationships between coal structures and combustion characteristics: The insights from micro-Raman spectroscopy based on 32 kinds of Chinese coals[J]. *Appl Energy*, 2018, **212**: 46–56.
- [34] 赵云鹏, 胡浩权, 靳立军, 魏贤勇. 矿物质对不同还原程度煤显微组分半焦燃烧特性影响[J]. *化工学报*, 2019, **70**(8): 2946–2953. (ZHAO Yun-peng, HU Hao-quan, JIN Li-jun, WEI Xian-yong. Effect of minerals on semi-coke combustion characteristics of maceral with different reducibility[J]. *CIESC J*, 2019, **70**(8): 2946–2953.)
- [35] ZHANG H, PU W X, HA S, LI Y, SUN M. The influence of included minerals on the intrinsic reactivity of chars prepared at 900 °C in a drop tube furnace and a muffle furnace[J]. *Fuel*, 2009, **88**(11): 2303–2310.
- [36] SONG Y M, FENG W, LI N, LI Y, ZHI K D, TENG Y Y, HE R X, ZHOU H C, LIU Q S. Effects of demineralization on the structure and combustion properties of Shengli lignite[J]. *Fuel*, 2016, **183**: 659–667.
- [37] HILLIG D M, POHLMANN J G, MANERA C, PERONDI D, PEREIRA F M, ALTAFINI C R, GODINHO M. Evaluation of the structural changes of a char produced by slow pyrolysis of biomass and of a high-ash coal during its combustion and their role in the reactivity and flue gas emissions[J]. *Energy*, 2020, **202**: 117793.
- [38] HINRICHS R, BROWN M T, VASCONCELLOS M A Z, ABRASHEV M V, KALKREUTH W. Simple procedure for an estimation of the coal rank using micro-Raman spectroscopy[J]. *Int J Coal Geol*, 2014, **136**: 52–58.
- [39] LÜNSDORF N K. Raman spectroscopy of dispersed vitrinite -Methodical aspects and correlation with reflectance[J]. *Int J Coal Geol*, 2016, **153**: 75–86.
- [40] MA C, ZOU C, ZHAO J X, HE J Y, ZHANG X R. Combustion behavior of chars derived from coal pyrolysis under a CO-containing atmosphere[J]. *Thermochim Acta*, 2020, **688**: 178576.
- [41] HAN Y N, LIAO J J, BAI Z Q, BAI J, LI X, LI W. Correlation between the combustion behavior of brown coal char and its aromaticity and pore structure[J]. *Energy Fuels*, 2016, **30**(4): 3419–3427.