



移动扫码阅读

王小令,王绍清,陈昊,等.不同镜惰比低阶煤的结构特征及其热解行为[J].煤炭科学技术,2023,51(5):294-301.

WANG Xiaoling, WANG Shaoqing, CHEN Hao, *et al.* Structural characteristics and pyrolysis behavior of low-rank coal with different vitrinite/inertinite ratio[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 294-301.

不同镜惰比低阶煤的结构特征及其热解行为

王小令,王绍清,陈昊,赵云刚,沙吉顿,李慷

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘要:热解是煤液化、气化等洁净煤技术的基础,尤其是对于低阶煤的利用上。为进一步研究低阶煤的热解特征,以一系列不同镜惰比赵家庄(ZJZ)、马蹄罕(MTH)、豆塔(DT)煤(V/I 分别为0.1、0.76、1.76)为研究对象,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)与X射线衍射(XRD)技术分析样品的化学结构;通过热重-质谱(TG-MS)联用技术,检查了样品在30~900℃的热解过程及其气体逸出行为。结果表明:不同镜惰比低阶煤中的化学结构含量有较大差异,与富惰质组ZJZ煤相比,富镜质组煤有着相对丰富的脂肪族结构,长脂肪侧链,以及含氧官能团,尤其DT煤中含有丰富的C—O。相应的芳香结构含量随着镜惰比增加而减少。同时,随着煤中镜惰比增加,芳香层片间距 d_{002} 、横向延展度与纵向堆砌高度之比(L_a/L_c)增大,芳香层堆砌高度 L_c 、芳香层尺寸 L_a 以及堆砌层数 N 减小。DT、MTH、ZJZ煤在热解中失重量依次为36.4%、32.2%、28.9%,随着镜惰比降低,最终热解气态产物产率以及最大热解速率相应降低。在热解过程中有 H_2 、 H_2O 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 等小分子物质释放;此外,释放气体含量与显微组分息息相关,富惰质组煤产生的小分子物质量少于镜质组较多的煤。由于镜质组中含有较多的脂肪侧链结构,芳香层之间的缩聚能力较强,热分解过程中容易形成自由基再结合生成气体。

关键词:低阶煤;热解行为;结构特征;不同镜惰比

中图分类号:TQ533

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2023)05-0294-08

Structural characteristics and pyrolysis behavior of low-rank coal with different vitrinite/inertinite ratio

WANG Xiaoling, WANG Shaoqing, CHEN Hao, ZHAO Yungang, SHA Jidun, LI Kang

(School of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Pyrolysis is the basis of clean coal technologies such as coal liquefaction and gasification, especially for the low-rank coal. To further investigate the pyrolysis characteristics of low-rank coals, a series of different vitrinite/inertinite ratio ZJZ, MTH, and DT coals (V/I : 0.1, 0.76, and 1.76 respectively) are used as the research objects. The chemical structure of the sample was analyzed with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction technology (XRD). The pyrolysis process and gas release behavior of coal samples at 30–900 °C was checked by TG-MS. The results show that the chemical structure content of low-rank coals with different V/I is quite different. Compared with the inertinite-rich ZJZ coals, the vitrinite-rich coals have relatively rich aliphatic structures, long aliphatic chains, and oxygen functional groups. Especially for DT coal, it has more C—O content. The corresponding aromatic structure content decreases with the increase of the mirror-inert ratio. With the increase of V/I in the coal, the aromatic layer spacing d_{002} , the ratio of the aromatic layer size to the aromatic layer stacking height (L_a/L_c) increase, and L_c , L_a and the number of stacking layers (N) decrease. The weight loss ratio of DT, MTH, and ZJZ coal during pyrolysis is 36.4%, 32.2%, and 28.9% respectively. As the V/I decreases, the final pyrolysis

收稿日期:2022-03-20

责任编辑:黄小雨

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-1023

基金项目:山西省重点研发计划资助项目(201903D321084)

作者简介:王小令(1994—),男,重庆梁平人,博士研究生。E-mail: 1021736917@qq.com

通讯作者:王绍清(1979—),男,辽宁朝阳人,教授,博士。E-mail: wangzq@cumtb.edu.cn

gaseous product yield and the maximum pyrolysis rate decrease accordingly. During the pyrolysis process, the small molecular gas, such as H_2 , H_2O , CH_4 , CO , CO_2 , are released; In addition, the content of released gas is closely related to the maceral composition. The mass of small molecules produced by inertinite-rich coal is almost lower than that produced by vitrinite-rich coal. Because the vitrinite in coal contains more aliphatic structures, and the polycondensation capacity between the aromatic layers is stronger, the free radicals fragment are easily formed during the thermal process and then combined into gas.

Key words: low-rank coal; pyrolysis behavior; structural characteristics; different vitrinite/inertinite ratio

0 引言

低阶煤有着较为丰富的储量, 占世界总储量的一半以上^[1]。在整个煤化作用过程中, 第一次煤化作用跃变发生在高挥发性烟煤阶段(最大镜质组反射率 0.5% ~ 0.6%), 对应于沥青化与生油窗的开始^[2]。随着第一次煤化跃变的进行, 煤的性质发生了不同程度的突变, 因此, 很难单一地将煤的性质与行为联系起来。显微组分是煤微观鉴定的有机组分, 其化学性质比母煤更加均匀, 且不同显微组分具有明显而独特的物理性质和化学组成^[3-4]。对显微组分的研究能进一步了解母煤的性质, 从而提供富含显微组分原料利用的新思路^[5]。

热解是煤液化、气化等洁净煤转化技术的基础; 同时, 在煤热解过程中, 通过获得的煤焦油物质可分离出高附加值的化学品, 特别是芳香族化合物^[6-7]。这些热分解过程涉及到煤大分子结构的裂解, 同时还会释放小分子气体如 H_2 、 H_2O 、 CH_4 等。煤的热解通常受到煤级、热解温度、气氛、升温速率、粒径、矿物等影响。WU 等^[8] 对同一煤田的 3 种不同变质程度煤(长焰煤、焦煤、无烟煤)的 TG/MS 研究表明, 初始温度和最大质量损失率随煤阶的增大而相应增大, 但失重量及最大失重速率明显减小。此外, 随着煤阶的增加, 小分子气体 (H_2O 、 CO_2) 的初始释放温度升高。朱学栋等^[9] 在 600 ~ 1 200 °C 的温度范围内分别在氢和氮气中对东胜烟煤进行了热解研究, 表明随热解温度的增加, 煤的转化率提高, 热解气产率增加, 在氢气气氛下, 能显著增加热解气产率和降低焦油产率。解强等^[10] 对神木煤采用不同升温速率热解, 表明快速热解有利于获得易石墨化、表面非极性化、气化反应性低的产物。LUO 等^[11] 系统地探讨了煤颗粒尺寸, 特别是超细颗粒尺寸对热解过程中气体演化产物特征的影响, 结果表明随着粒径减小, 初始反应温度有降低趋势, 而 CH_4 的释放速率以及排放量都有增加的趋势。同时, 煤中的一些无机矿物可能会改变挥发分的反应, 如碱金属和碱

土金属, 它们对煤的热解有催化活性^[12-13]。而另一项研究表明, 在煤中添加 Na_2CO_3 还有利于热解产气过程^[14]。

尽管前人对煤的热解行为及其影响因素有了深刻认识, 但是由于煤本身结构的复杂性以及非均质性, 使得煤在热解行为的研究中有诸多挑战。特别地, 煤中不同显微组分的热解行为存在较大差异, 甚至在同一煤的不同显微组分之间还存在着相互作用^[15-18]。通常, 通过密度梯度离心方法可获得高纯度的镜质组、惰质组, 这种手段已成功应用到不同显微组分的热解行为的研究中^[17, 19-20]。原煤显微组分分离, 必然会影响煤中原本存在的不同显微组分之间的相互作用。然而, 天然赋存的富显微组分煤热解及产物特性, 尤其是针对一系列不同镜惰比煤报道较少。基于此, 选取 3 个不同镜惰比低阶煤为研究对象, 借助 FTIR 与 XRD 手段得到样品的结构信息, 进一步利用 TG-MS 研究其热重特征与气体释放行为。在保证样品结构不受影响的前提下, 研究不同镜惰比低阶煤结构差异以进一步揭示显微组分在热解过程中的演化行为。此研究对低煤级煤液化、气化等洁净煤技术的利用有一定指导作用。

1 样品与试验

1.1 样品及煤质分析

煤样采自山西省宝德县, 3 种煤样均为散装块煤, 以村庄名分别命名为赵家庄(ZJZ)煤、马蹄罕(MTH)煤、豆塔(DT)煤。依照国家标准进行煤岩显微组分定量、最大镜质组反射率测定、工业分析、元素分析和煤灰成分分析, 结果分别见表 1、表 2。由表 1 可知, ZJZ 煤惰质组含量达 88.8%, 属于典型的富惰质组煤。MTH、DT 煤的惰质组含量依次递减, 分别为 51.6%、35.2%; ZJZ、MTH 和 DT 煤中镜质组与惰质组含量之比(V/I)由 0.1 增加到 1.76, 最大镜质组反射率在 0.47% ~ 0.68%, 为低煤级烟煤。表 2 显示样品煤灰成分结果, 其中 DT 煤中含有比 ZJZ, MTH 较多的含碱性金属含量(CaO 、 Na_2O)。

表1 煤样煤岩组分分析、工业分析、元素分析

Table 1 Petrological, proximate and ultimate analysis of coal samples

样品	煤岩分析, 体积分数/%				V/I	工业分析/%			R_o /%	元素分析 /%				
	镜质组	惰质组	类脂组	矿物		M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}		C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}^*	N_{daf}	$S_{1,d}$
ZJZ	8.8	88.8	0.4	2	0.10	8.7	7.34	28.69	0.55	82.08	3.78	13.00	1.02	0.12
MTH	40.0	51.6	3.6	4.8	0.76	2.72	12.18	34.95	0.68	83.57	4.72	9.39	1.53	0.69
DT	62.0	35.2	0.4	2.4	1.76	7.3	2.85	38.43	0.47	79.68	4.72	14.12	1.25	0.22

注: 上标*为差减法计算。

表2 样品煤灰成分分析

Table 2 Ash composition of raw coal samples

样品	各成分质量分数/%											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	总计
ZJZ	44.66	25.51	5.37	13.18	2.51	0.57	2.98	2.76	0.08	0.24	0.106	97.97
MTH	37.04	40.04	1.42	11.72	0.26	0.65	5.74	0.12	0.15	0.06	0.047	97.25
DT	30.18	12.2	10.3	27.94	2.28	0.44	11.56	3.54	0.15	0.54	0.449	99.58

1.2 傅里叶红外光谱试验

取约 2 mg 样品, 100 mg 溴化钾, 将其研磨均匀后, 一起加压到 20 MPa 压片。采用美国尼高力生产 Nicolet IS10 型傅里叶红外光谱仪对煤样进行测试, 测试范围波数为 400 ~ 4 000 cm⁻¹, 分辨率优于 0.4 cm⁻¹, 信噪比是 50 000:1, 扫描次数为 32 次。

1.3 X 射线衍射试验

采用德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪, 试验条件为 Cu 靶 K_α 辐射(波长为 0.154 06 nm)管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 发射狭缝 1 mm, 接受狭缝 0.16 mm, 扫描角度范围为 5° ~ 80°, 扫描速率为 4 (°)/min, 对样品进行大分子结构测定。

1.4 热重质谱试验

采用德国耐驰公司生产的 STA 449 F5/F3 Jupiter 型热重分析仪, 测试温度范围在 30° ~ 900 °C, 升温速率 10(°)/min, 测试气氛为氦气。热重逸出气体联用质谱在线监测, 重点检测的气体有 H₂、H₂O、CH₄、CO、CO₂ 等。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶红外光谱谱图分析

不同镜质比煤样的 FTIR 图谱如图 1 所示, 3 种煤具有相似的峰型, 主要由芳香结构, 脂肪侧链, 含氧官能团等组成。然而对应的 3 中不同镜质比煤样的峰强度有所差异, 结合文献 [21-24] 对各峰进行归属。显然, DT 与 MTH 煤有着相对更强的脂肪族 C—H 振动峰(2 928、2 855、1 449、1 370 cm⁻¹), 表明镜质组脂肪族结构较多; 其中, 1 370 cm⁻¹ 与 1 449 cm⁻¹ 附近波段分别是由连接芳核桥梁中 CH₃ 的对称弯曲振动和 CH₂ 的不对称弯曲振动引起。不同于 ZJZ 煤, DT

与 MTH 煤在 1 449 cm⁻¹ 处有着明显强于 1 370 cm⁻¹ 的峰, 表明煤中芳香环之间存在着长脂肪侧链。3 个样品在 700 ~ 900 cm⁻¹ 区域均观察到低强度峰, 主要由芳香 C—H 平面外弯曲振动引起的。芳香核(C=C)对应于 1 604 cm⁻¹ 的强度, 3 个样品均有着较于脂肪族丰富的芳香结构相对含量。3 060 cm⁻¹ 处的信号为芳香核 CH 的伸缩振动信号, ZJZ、MTH 与 DT 煤均不明显, 可能原因是芳香环被各种自由基取代所致。峰位在 3 423 cm⁻¹ 附近出现的宽峰主要是由于—OH 的伸缩振动产生的, 而 MTH 煤此处峰相对较弱, 可能与其氧的含量较低有关。峰位在 1 710 cm⁻¹ 附近归属于 C=O, 分别对应于芳香环上的羧基、羰基, 与脂肪族中相连的酸、酮、醛等。DT 煤在 1 250 cm⁻¹ 处峰强相对较高, 表明煤中有着相对丰富的 C—O, 与元素分析中氧含量高一致。MTH 煤在 1 030 与 3 690 cm⁻¹ 处有一尖峰, 表明矿物含量较高。

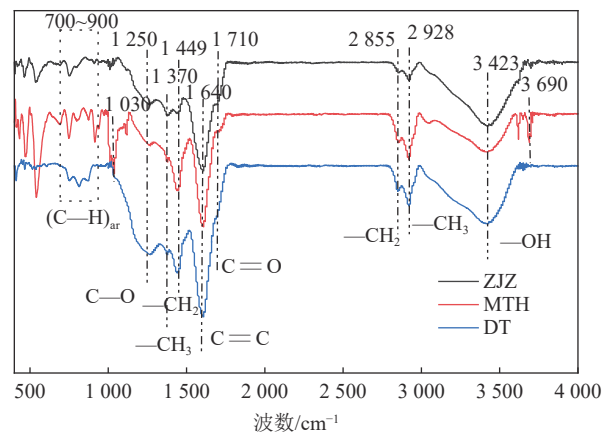


图1 样品的傅里叶红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of samples

2.2 X射线衍射谱图分析

不同镜惰比煤样的 XRD 图谱如图 2 所示, 其中 002 峰 ($2\theta=15^\circ \sim 30^\circ$) 较为明显, 对应于芳香层的堆积结构, 由于煤样煤阶较低, 在高角度区域, 100 峰 ($2\theta=40^\circ \sim 50^\circ$) 不太明显, 3 个煤样均有不同程度的尖锐峰, 特别是对于 MTH 样品。这种尖锐峰是由于煤中矿物引起的, 其干扰并不影响 002 及 100 峰的强度。同时, 也表明 MTH 煤中矿物含量明显多于 ZJZ 与 DT 煤, 与其煤灰分含量较多一致。随着煤中镜惰比的增加, 002 峰的强度略有降低, 尽管这个变化不太显著。利用 Origin7.5 软件分别对 3 个煤样的 002 峰及 100 峰分峰拟合, 根据布拉格方程以及谢乐公式^[25], 计算煤样的结构参数见表 3。由于煤样煤阶, 元素组成差别不大, 显微组分的差异是影响煤结构的主要因素。煤主要由基本结构单元(Basic Structural Unit, BSU)构成的大分子芳香结构体系组成, 在低煤化阶段煤中 BSU 小, 且定向性差, 而对于煤不同显微组分, 其 BSU 特征也不同。由表 3 可以看出, ZJZ 煤中由于含有丰富的惰质组, 其 BSU 层间距(L_a)较小,

堆砌高度(L_c)、延展度(L_a)以及堆垛层数(N)较大。随着煤中镜惰比增加, 相应的 d_{002} 增大, L_c , L_a , N 值减小, 表明富镜质组煤中相邻 BSU 之间排列相对不够紧密, 且芳香层片无论是从横向还是纵向来说都比较小。而 BSU 横向延展度与纵向堆砌高度之比 (L_a/L_c) 随着镜惰比增加而增加, 表明 L_c 减小的程度相对更大。

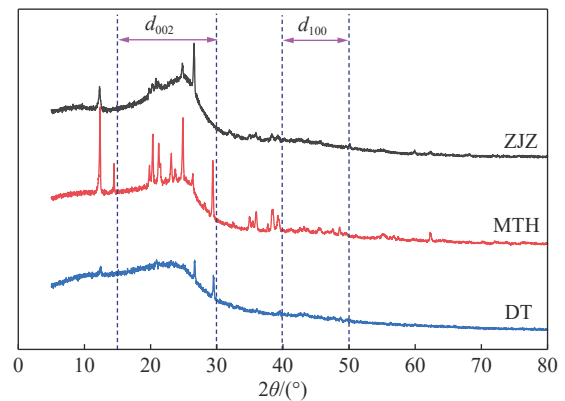


图 2 样品的 X 射线衍射谱图

Fig.2 XRD spectra of samples

表 3 煤样的 XRD 结构参数

Table 3 XRD structural parameters of samples

样品	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm	N	L_a/L_c
ZJZ	3.48	19.12	17.43	6.5	0.91
MTH	3.51	14.74	16.66	5.2	1.13
DT	3.71	10.66	14.56	3.9	1.37

2.3 热重曲线分析

图 3 显示不同镜惰比煤的 TG 与 DTG 曲线, 由图 3a 可知, 失重量随着温度的升高逐渐增加。在 400 °C 之前, 3 个样品失重程度较小, ZJZ 煤失重量略多, 这一阶段主要归为水及吸附气体的释放。而随着进一步升温, 在 400 ~ 600 °C 之间失重量急剧增加, 主要为煤大分子分解产生水、氢碳化合物和一氧化碳等。温度超过 600 °C 之后, 失重速率明显减弱, 主要为煤中芳香层片缩聚, 产生氢气等小分子物质, 此外还伴随着矿物质的分解脱气过程。当最终温度达到 900 °C 时, DT 煤的失重量最大, 达到 36.4%, MTH 煤(32.2%)次之, ZJZ 煤(28.9%)最低。最终热解气态产物产率随着镜惰比降低(惰质组含量增加)而降低, 即富惰质组煤热稳定性高, 这主要是由于惰质组含有较大的芳香层片, 脂肪结构如烷基侧链, 桥键相对较少, 脂肪烃的键能低于芳烃, 使得其不易热

分解。3 个样品在脱挥发分阶段的初始热解温度相差不大, DT 煤最先开始反应, 其次是 MTH、ZJZ 煤。此外, 样品的最大热解速率温度较为一致, 均在 450 °C 左右, 而最大热解速率明显不同。由图 3b 可知, DT 煤的最大热解速率最大, 明显大于 ZJZ 煤, 表明镜质组含量较高的煤结构中含有较为丰富的弱键, 表现在含氧官能团、脂肪链和桥键较多, 在热解过程中发生了更多键的断裂。相应地, 富惰质组煤在主要脱挥发阶段(400 ~ 600 °C)具有相对较高的热解活化能, 使得反应无论是从失重量还是速率上都明显较低。值得注意的是, 尽管 MTH 煤的失重量介于 DT 与 ZJZ 煤之间, 其最大热解速率明显更接近 DT 煤, 可能的原因是 MTH 煤中较多矿物对煤的热解行为起到了促进作用; 另一方面, 随着温度的升高, 镜质组和惰质组之间存在的相互作用对热解过程有明显促进作用。

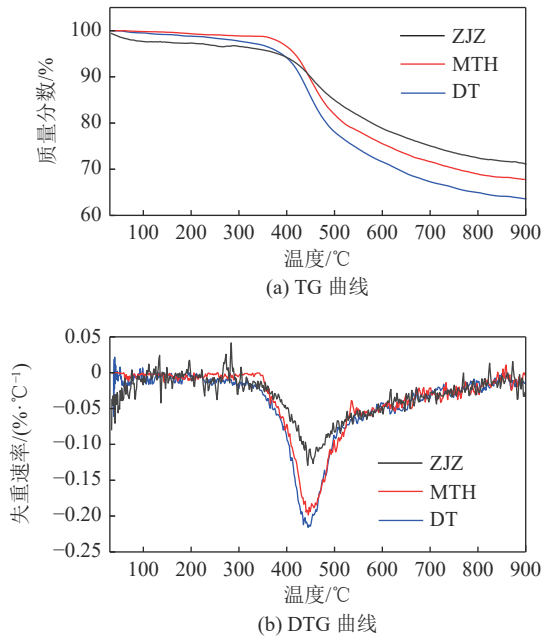


图3 煤样的TG与DTG曲线

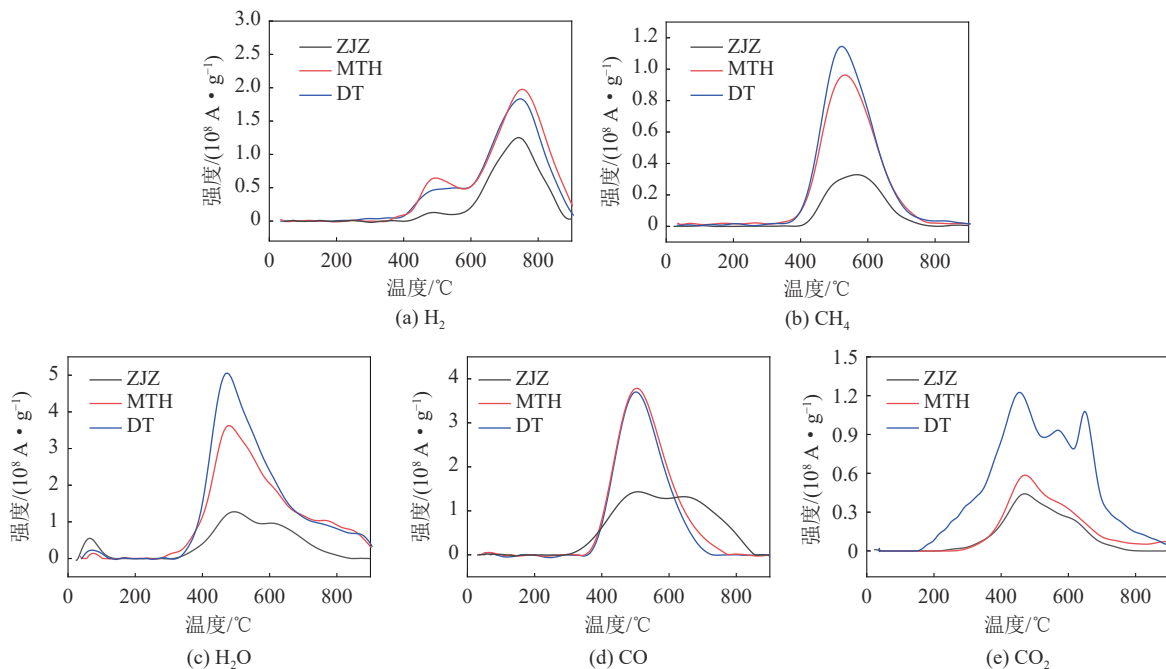
Fig.3 TG and DTG curves of coal samples

2.4 小分子物质释放特性

利用MS检查了在热解过程中主要小分子气体(H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO 、 CO_2)的逸出行为,其中,图4a显示了 H_2 的释放过程。 H_2 在400 °C左右生成,主要可分成2个阶段。在第一阶段,在400 ~ 550 °C之间,氢被归因于富含氢的基质降解,即自由基之间的缩聚反应形成的;相比于MTH于DT煤,ZJZ煤在400 ~ 600 °C峰值不太明显,表明惰质组含氢自由

基较少,与ZJZ煤氢含量相对较少有关(表1)。在600 ~ 900 °C为第二阶段,主要是由于芳香族缩聚脱氢,即芳香环较少的化合物缩合成环数较多的芳香环,并释放 H_2 的过程^[26-27]。可以看到,大部分 H_2 的释放存在于第二阶段,且不同镜惰比煤在这一阶段 H_2 的释放量明显不同,富惰质组ZJZ煤生成 H_2 最少,表明随着进一步的升温,富惰质组煤中芳香层缩聚的能力不强。MTH煤 H_2 释放量反而略多于DT煤,表明矿物促进了芳香层的缩聚^[28],从另一方面来看,MTH煤镜惰比接近1,与文献[15, 17]混合组分比例相近,结果表明镜质组与惰质组之间存在明显的相互作用,能促进组分间的热解过程。

相比于 H_2 的释放机理, CH_4 是由于脂肪族侧链如($-CH_2-$ 、 $-CH_3$ 、 $-O-CH_3$)以及相应桥键断裂形成的,这些自由基有较强的反应性,在气相中容易结合生成甲烷,此外, CH_4 的另一部分来源于碳和氢的反应,最终的 CH_4 生成途径是芳香分子的缩合反应^[29]。图4b显示了 CH_4 气体的释放特征,其分布曲线近似于高斯分布曲线,从400 °C左右开始,800 °C结束,ZJZ煤有着相对较窄的温度分布范围与明显较低的 CH_4 释放量。一方面,甲烷与煤中脂肪碳的含量以及其存在形式息息相关,根据红外光谱得到的结果,ZJZ煤中脂肪族侧链较少,因此形成 CH_4 的自由基 $-CH_2-$ 与 $-CH_3$ 等较少;另一方面,较于富镜质组煤,ZJZ煤有着相对较大尺寸的芳香环(表3),BSU层间距较小,缩聚能力较弱。ZJZ、MTH与DT煤的峰值

图4 H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 的逸出曲线Fig.4 Evolution curve of H_2 , CH_4 , H_2O , CO , and CO_2

温度分别在 570、534 与 522 °C 左右, 显示出随着煤中镜质组含量增加, 煤达到最大热反应的程度所需要的温度减少, 煤的热反应活性增强。

图 4c 显示了 H₂O 的释放曲线, 释放特征可分成 3 个阶段, 第 1 阶段在 100 °C 之前, 产生较小的水分释放峰; 第 2 阶段发生在 350 ~ 650 °C, 大量释放水; 第 3 阶段在 700 ~ 900 °C, 释放水量明显减弱。宽泛的热解温度范围内产生的 H₂O, 与煤分子内不同化合物中 C—O 和 C—OH 的结合强度的不同息息相关。第 1 阶段水分的释放主要来自黏土矿物或煤自身的吸附水, 从煤的工业分析可知, ZJZ 煤的含量水最大, MTH 含水量最小, 这与 H₂O 在此阶段的释放特征一致, 与煤结构关系不大。随着温度的进一步增加, 含氧官能团首先开始分解, 形成水分^[30], 第 2 阶段 DT 煤中水的释放量明显大于 MTH、ZJZ 煤, 在 470 °C 左右大量产生, 与 DTG 整体气体释放最大速率温度点接近。结合 FTIR 得到的结果 DT 煤有着更加丰富的含氧官能团, 热解过程中较多的 C—O 与—OH 断裂与结合生成大量的水。还应注意的是, 水释放的温度点接近于 CH₄ 最大释放温度, 表明水的释放过程与甲烷的生成有密切的联系, 即煤中高活性自由基如—CH₂—、—O—可以与 H₂ 反应生成脂肪族化合物, 然后释放小分子气体 H₂O 和 CH₄^[31]。同时, 脂肪族化合物在此过程贡献了大部分自由基。而富惰质组 ZJZ 煤表现出的较低释放量, 正是由于脂肪族化合物含量低的体现。当温度达到 700 °C 后, 大部分易断裂的含氧官能团已经反应完成。第三阶段的反应主要由相对稳定的醚、醌、含氧杂环, 尤其是碳酸盐矿物的分解造成, 可以看到此阶段演化曲线变化比较平缓, 释放水量很少, 特别是 ZJZ 煤。

图 4d 显示了 CO 释放曲线, 随着温度的升高, ZJZ 煤在 300 °C 开始产生 CO, 而在 400 °C 之前, DT 与 MTH 煤几乎没有 CO 产生, 随着温度的升高, CO 的释放量逐渐增加, 在 500 °C 左右 3 个煤样均达到最大气体释放峰; 随着温度进一步升高, DT 与 MTH 煤 CO 释放量开始减少, 而 ZJZ 煤在 650 °C 左右还存在一个 CO 释放峰。ZJZ 煤有着较为宽泛的 CO 释放温度区间, 其次为 MTH 与 DT 煤。由于 CO 的释放与键合松散的醛基团, 羰基, 以及需要更进一步高温的醚与羟基的分解有关^[32]。表明不同显微组分基质中含氧官能团的结合能存在差异, 此外, 其存在形式与含量同样存在差异, 这已在 FTIR 的结果中得到证实。

图 4e 显示了 CO₂ 释放曲线, DT 煤出现了 3 个

释放峰, 分别在 453、571、650 °C 附近。MTH 与 ZJZ 煤只有 1 个明显的释放峰(470 °C 附近), 且低于 DT 煤的第一个释放峰温度, 此外, 在 550 ~ 670 °C 出现肩峰, 明显不同于 DT 煤。研究表明在 400 ~ 500 °C 阶段, CO₂ 的释放主要由脂肪族、含氧羧基官能团断裂再结合的结果。MTH 煤这一阶段的释放量略高于 ZJZ 煤, 明显低于 DT 煤, 其主要原因在于煤中含氧官能团数量相对较少, 已在之前 FTIR 结果中证实。ZJZ 煤中含量官能团含量尽管相对丰富, 但是脂肪族含量较低, 因此在此阶段 CO₂ 释放量相对低。随着进一步升温, DT 煤出现的 2 个释放峰, 其相应的温度范围对应于 MTH 与 ZJZ 煤出现的肩峰。当温度超过 550 °C 后, 醚、醌和较为稳定的含氧杂环化合物开始分解, 而在 650 °C 附近的峰, 与煤中碳酸盐矿物强烈分解息息相关^[33], DT 煤在此出现的强峰与其灰分中 CaO 含量较高有关。

3 结 论

1) 不同镜质比低阶煤中的化学结构含量有较大差异, 与富惰质组 ZJZ 煤相比, 富镜质组煤有着相对丰富的脂肪族结构, 长脂肪侧链, 以及含氧官能团, 尤其 DT 煤中含有丰富的 C—O。相应的芳香结构含量随着镜质比增加而减少。

2) 随着煤中镜质比增加, 芳香层片间距 d_{002} 、横向延展度与纵向堆砌高度之比(L_a/L_c)增大, 芳香层堆砌高度 L_c 、芳香层尺寸 L_a 以及堆砌层数 N 减小。

3) 3 种不同镜质比低阶煤在热解中失重量依次为 36.4%(DT 煤)、32.2%(MTH 煤)、28.9%(ZJZ 煤)、最终热解气态产物产率以及最大热解速率随着镜质比降低(惰质组含量增加)而降低。

4) 3 种煤在热解过程中产生 H₂、H₂O、CH₄、CO、CO₂ 等小分子物质; 同时, 显微组分对煤热解释放气体含量有重要影响, 富惰质组煤产生的小分子物质质量少于镜质组较多的煤, 这可能与煤中镜质组富含脂肪侧链以及较强的缩聚能力有关。

参考文献(References):

- [1] XIA Wencheng, XIE Guangyuan, PENG Yaoli. Recent advances in beneficiation for low rank coals[J]. *Powder Technology*, 2015, 277: 206–221.
- [2] STACH E M, MACKOWSKY M Th, TEICHMULLER M, *et al.* Stach's Text Book of Coal Petrology[M]. Borntreager, 1982.
- [3] PAJAK Janusz, SOCHA Lukasz. Effects of Pressure on Hydrogen Transfer from Tetralin to Coal Macerals[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(2): 348–352.

- [4] 王培珍,余晨,薛子邯,等.基于迁移学习的煤岩壳质组显微组识别模型[J].煤炭科学技术,2022,50(1):220-227.
WANG Peizhen,YU Chen,XUE Zihan, *et al.* Transfer learning based identification model for macerals of exinite in coal[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(1): 220-227.
- [5] DUXBURY J. Prediction of coal pyrolysis yields by maceral separation[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997, 40-41(1): 233-242.
- [6] WANG Pengfei, JIN Lijun, LIU Jiahe, *et al.* Analysis of coal tar derived from pyrolysis at different atmospheres[J]. Fuel, 2013, 104: 14-21.
- [7] ZHAO Yunpeng, HU Haoquan, JIN Lijun, *et al.* Pyrolysis Behavior of Weakly Reductive Coals from Northwest China[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(2): 870-875.
- [8] WU Dun, ZHANG Wenyong, FU Biao, *et al.* Chemical structure and gas products of different rank coals during pyrolysis[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 136(5): 2017-2031.
- [9] 朱学栋,朱子彬.煤的热解研究: I.气氛和温度对热解的影响[J].华东理工大学学报,1998,24(1):37-41.
ZHU Xuedong, ZHU Zibin. Fundamental study on the pyrolysis of coals I. effect of atmosphere and temperature on pyrolysis[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1998, 24(1): 37-41.
- [10] 解强,梁鼎成,田萌,等.升温速率对神木煤热解半焦结构性能的影响[J].燃料化学学报,2015,43(7):798-805.
XIE Qiang, LIANG Dingcheng, TIAN Meng, *et al.* Influence of heating rate on structure of chars derived from pyrolysis of Shenmu coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(7): 798-805.
- [11] LUO Lei, LIU Jiayun, ZHANG Hai, *et al.* TG-MS-FTIR study on pyrolysis behavior of superfine pulverized coal[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2017, 128: 64-74.
- [12] LI C Z, SATHE C, KERSHAW J R, *et al.* Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. Fuel, 2000, 79: 427-438.
- [13] LI X, LI C Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VIII. Catalysis and changes in char structure during gasification in steam[J]. Fuel, 2006, 85(10/11): 1518-1525.
- [14] DING Lu, ZHOU Zhijie, GUO Qinghua, *et al.* Gas evolution characteristics during pyrolysis and catalytic pyrolysis of coals by TG-MS and in a high-frequency furnace[J]. Fuel, 2015, 154: 222-232.
- [15] CHANG Haizhou, DENG Hongxiao, YANG Qun, *et al.* Interaction of vitrinite and inertinite of Bulianta coal in pyrolysis[J]. Fuel, 2017, 207: 643-649.
- [16] AZIZ Hammad, CONGO Tara, STEEL Karen M. Understanding the multiple interactions of inertinite during pyrolysis/carbonisation with vitrinite: a study of two Australian coals of different rank[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 217: 106823.
- [17] 杨群,常海洲,杜帅,等.五彩湾煤镜质组与惰质组在热解中的相互作用[J].燃料化学学报,2015,43(11):1295-1302.
YANG Qun, CHANG Haizhou, DU Shuai, *et al.* Pyrolysis interaction between vitrinite and inertinite from Chinese Wucuiwan coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(11): 1295-1302.
- [18] 李美芬,邵燕,李晔熙,等.伊敏褐煤不同组分相互作用的轻重-质谱分析[J].煤炭科学技术,2021,49(6):161-169.
LI Meifen, SHAO Yan, LI Yexi, *et al.* Analysis on the interaction between different components of Yimin lignite by TG-MS technique[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(6): 161-169.
- [19] ZHAO Wei, YANG Fusheng, YANG Zhiyuan, *et al.* Interface Structure between Vitrinite and Inertinite from Shenmu Coal during Pyrolysis[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2017, 1(4): 179-186.
- [20] WANG Yehan, LIAN Jun, XUE Yuan, *et al.* The pyrolysis of vitrinite and inertinite by a combination of quantum chemistry calculation and thermogravimetry-mass spectrometry[J]. Fuel, 2020, 264: 116794.
- [21] WU D, LIU G, SUN R, *et al.* Investigation of structural characteristics of thermally metamorphosed coal by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction[J]. Energy & Fuels, 2013, 27: 5823-5830.
- [22] 韩峰,张衍国,蒙爱红,等.云南褐煤结构的FTIR分析[J].煤炭学报,2014,39(11):2293-2299.
HAN Feng, ZHANG Yanguo, MENG Aihong, *et al.* FTIR analysis of Yunnan Lignite[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(11): 2293-2299.
- [23] 李霞,曾凡桂,王威,等.低中煤级煤结构演化的FTIR表征[J].煤炭学报,2015,40(12):2900-2908.
LI Xia, ZENG Fangui, WANG Wei, *et al.* FTIR characterization of structural evolution in low-middle rank coals[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(12): 2900-2908.
- [24] 赵云刚,李美芬,曾凡桂,等.伊敏褐煤不同化学组分结构特征的红外光谱研究[J].煤炭学报,2018,43(2):546-554.
ZHAO Yungang, LI Meifen, ZENG Fangui, *et al.* FTIR study of structural characteristics of different chemical components from Yimin Lignite[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(2): 546-554.
- [25] 李霞,曾凡桂,王威,等.低中煤级煤结构演化的XRD表征[J].燃料化学学报,2016,44(7):777-783.
LI Xia, ZENG Fangui, WANG Wei, *et al.* XRD characterization of structural evolution in low-middle rank coals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(7): 777-783.
- [26] ARENILLAS A, RUBIERA F, PIS J J, *et al.* Thermal behaviour during the pyrolysis of low rank perhydrous coals[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 68-69: 371-385.
- [27] ARENILLAS A, RUBIERA F, PIS J J, *et al.* Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric study on the pyrolysis behaviour of different rank coals[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 1999, 50(1): 31-46.
- [28] 李凡,张永发,谢克昌.矿物质对煤显微组分热解的影响[J].燃料化学学报,1992,20(3):78-84.
LI fan, ZHANG Yongfa, XIE Kechang. Effect of minerals on pyrolysis of coal macerals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1992, 20(3): 78-84.

- [29] ZOU Chong, MA Cheng, ZHAO Junxue, *et al.* Characterization and non-isothermal kinetics of Shenmu bituminous coal devolatilization by TG-MS[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2017, 127: 309–320.
- [30] SERIO Michael A, HAMBLEN David G, MARKHAM James R, *et al.* Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory[J]. *Energy & fuels*, 1987, 1(2): 138–152.
- [31] SZABO P, VARHEGYI G, TILL F, *et al.* Investigation of subbituminous coals by thermogravimetry-mass spectrometry: Part 1. formation of hydrocarbon products[J]. *Thermochemica Acta*, 1990, 170: 167–177.
- [32] LIU Jiaxun, JIANG Xiumin, SHEN Jun, *et al.* Pyrolysis of superfine pulverized coal. Part 2. Mechanisms of carbon monoxide formation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 87: 1039–1049.
- [33] SZABO P, VARHEGYI G, TILL F, *et al.* Investigation of subbituminous coals by thermogravimetry-mass spectrometry: Part 2. Formation of oxygen- and sulphur-containing products. kinetics of the overall mass loss - ScienceDirect[J]. *Thermochemica Acta*, 1990, 170: 179–188.