

热溶煤的燃烧特性

赵 骏, 左海滨[✉], 龙思阳, 王静松, 薛庆国

北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: zuohaibin@ustb.edu.cn

摘 要 低阶煤的高值化利用对拓宽能源途径,提高能源效率和解决环境问题具有重要意义. 以 N-甲基吡咯烷酮为有机溶剂,对 4 种低阶煤进行热萃取,获得低灰分、高挥发分的热溶煤产物. 通过热重分析研究了热溶煤的燃烧特性,并利用拉曼光谱分析,对比了原煤与热溶煤碳结构的变化规律. 结果表明:与原煤相比,热溶煤的灰分含量明显降低,挥发分含量增高,固定碳含量减少,热值增大. 其中 KL、GD 和 ZS 3 种热溶煤的 H/C 原子比大于原煤, XB 的热溶煤小于原煤. KL、GD 和 ZS 3 种热溶煤的峰强度(I_D/I_G)和峰面积(A_D/A_G)的比值大于相应的原煤,其有序化程度减小,结构缺陷增多,相应的其热溶煤的燃烧反应性增大. 而 XB 热溶煤的 I_D/I_G 和 A_D/A_G 的值小于相应的原煤,有序化程度增大,燃烧反应性降低.

关键词 低阶煤; 热溶煤; 燃烧特性; 热萃取; 拉曼光谱

分类号 TQ531.5

Combustion characteristics of thermal dissolution coal

ZHAO Jun, ZUO Hai-bin[✉], LONG Si-yang, WANG Jing-song, XUE Qing-guo

State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Sciences and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: zuohaibin@ustb.edu.cn

ABSTRACT Coal is one of the most important energy sources in our society. However, there have been increasing environment concerns regarding coal utilization. The high-value application of low-rank coal has an important significance for broadening the energy pathways, improving energy efficiency, and solving environmental problems. In this study, thermal dissolution coals (TDCs), which have low ash and high volatility, were extracted from four types of low-rank coal by N-2-methyl-2-pyrrolidinone (NMP). The combustion characteristics of TDCs were investigated by thermogravimetric analysis, and the structure variation law of raw coals and TDCs were compared using Raman spectra. The results show that the ash content and fixed carbon of TDCs significantly decrease, whereas the volatile content and high heating value increase. The H/C atomic ratios of KL, GD, and ZS TDCs are higher than those of raw coals, whereas XB has a lower H/C atomic ratio than that of raw coal. The ratio of peak intensity (I_D/I_G) and peak area (A_D/A_G) values of KL, GD, and ZS TDCs are greater than those of raw coals, indicating that as the ordering degrees of these TDCs decrease, the structure deficiencies and combustion reactivity increase. In contrast, XB coal showed opposite results.

KEY WORDS low-rank coal; thermal dissolution coal; combustion characteristic; thermal extraction; Raman spectrum

煤炭资源是世界能源消费的主体,也是钢铁生产不可或缺的燃料. 钢铁生产需要优质的焦煤和适宜的喷吹用煤,但优质煤炭资源往往储量少且价格昂贵,同时大量价格低廉的低阶煤不能得到有效利

用^[1-2]. 将低阶煤用于高炉生产或其他有效途径,不仅可以拓宽资源选择途径,而且能够增加经济效益. 采用溶剂热溶萃取处理是劣质煤利用的有效方法之一^[3-4]. 近年来,高温萃取低阶煤成为研究热

点^[6-7]。如 Shui 等^[8]采用不同的萃取剂(1-MN(1-甲基萘)、CMNO(工业甲基萘)、NMP(N-甲基吡咯烷酮)和QN(喹啉))高温下对神峰次烟煤进行热溶解,发现CMNO对神峰煤的萃取效率最高,达到66%,QN的萃取率较低,仅有42%。杜敬文等^[9]采用高温萃取溶剂NMP、THN(四氢化萘)和WO(洗油)对鄂尔多斯褐煤进行热萃取,发现随着温度的升高,萃取率提高,煤的黏结指数增大。温度、萃取剂和煤化程度是影响热溶煤萃取率的主要因素,通常极性萃取剂的萃取率较非极性萃取剂的萃取率高。萃取温度越高,萃取率越高,但是温度过高,会使煤结构中的小分子成分发生缩聚形成大分子,不利于萃取。热溶煤具有低的灰分和硫含量以及优质的黏结指数,因此即可作为炼焦的添加剂来提高焦炭质量,也可作为高级燃料使用,热溶煤的燃烧对环境保护,减少污染物的排放具有重要的意义。目前,对热溶煤的研究主要集中在对萃取率和萃取机理的研究,在应用方面也比较侧重于利用其优质的结焦性能,而对热溶煤的燃烧特性的研究则少有报道。樊丽华等^[10]提出了以褐煤为原料制备热溶煤并研究其热解行为,发现热溶煤其具有脱灰、除氧和热塑性高等优点,其中380℃所萃取的无灰煤塑性区间

和焦煤能够良好的重合。

本文在高温条件下,使用强极性溶剂NMP对不同煤化程度的煤种进行热萃取,并对热溶物的燃烧特性进行了研究。通过热重分析和拉曼光谱分析,研究了挥发分、灰分和结构有序度对热溶煤燃烧特性的影响,并对4种热溶煤的热值(HHV)进行了计算,为以后的工业应用提供理论指导基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

本研究选取2种烟煤岢岚(KL)和官地(GD),2种褐煤西部聚合(XB)和再生资源(ZS)作为实验原料煤。其中KL为气煤,常用于炼焦生产;GD为瘦煤,无黏结性,在炼焦配煤中起到瘦化剂的作用;XB和ZS为低阶煤,无黏结性,不能单独用于焦化工艺。将4种煤样在105℃的真空干燥箱内干燥4h去除煤中水分,之后破碎至负200目(<0.074mm),放入密封袋备用。研究采用N-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯,>99.0%)作为煤粉热溶出的有机溶剂。

4种原煤的工业分析及元素分析如表1所示,其测定方法参考国标GB/T 212—1991和GB/T 476—1991进行。

表1 原煤的工业分析及元素分析(质量分数)
Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

煤样	工业分析(干燥基)			元素分析(干燥基)					原子比	
	挥发分	灰分	固定碳	N	C	S	H	O*	H/C	O/C
KL-RAW	32.20	10.37	57.43	1.59	73.38	0.96	4.73	7.48	0.77	0.08
GD-RAW	14.31	9.14	76.55	1.23	80.19	1.22	3.78	3.65	0.57	0.03
XB-RAW	31.81	9.87	58.33	0.65	63.83	0.89	3.89	8.95	0.73	0.11
ZS-RAW	29.11	11.42	59.47	0.61	61.75	0.25	3.68	9.46	0.71	0.11

注: * 为差减法得到。

1.2 热溶煤的制备

研究表明,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,溶出温度360℃,煤粉和溶剂的比1g:50mL,反应时间1h可以获得较好的溶出效率^[11]。本研究借鉴前人研究成果对煤粉进行热溶萃取,其装置结构如图1所示。采用1L高压反应釜作为煤粉和有机溶剂的反应容器,量取8g实验煤样和400mL N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂加入高压反应釜内并使其充分混合。向反应釜内以400mL·min⁻¹的速率通入高纯氮气20min以排出空气,关闭出气口和进气口,釜内初始压力为大气压力。控制反应釜升温至350℃,保温1h。整个实验过程采用搅拌桨不断搅拌,确保固液两相充分接触。

在350℃反应1h后,关闭加热程序,使反应釜自由冷却至50℃,取出反应物。利用抽滤装置对固液混合物进行分离,分别得到液相和残渣。用酒精和去离子水对滤渣进行反复冲洗,去除附着的有机溶剂。将滤液(含有热溶出物的NMP溶剂)通过旋转蒸发仪回收NMP溶剂并析出固体产物。固体产物经酒精和去离子水反复冲洗后放入真空干燥箱中真空干燥,干燥温度80℃,时间12h。干燥后的固体产物即为所需溶剂溶出物,在本研究中称为热溶煤。

4种热溶煤分别以KL-TDC、GD-TDC、XB-TDC和ZS-TDC进行标记。

1.3 燃烧实验与分析检测

利用热分析仪(北京恒久科学仪器厂,HCT-4)

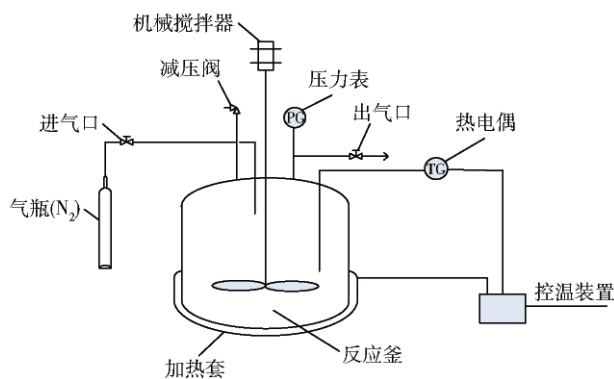


图 1 热溶解装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for thermal dissolution

对热溶产物的燃烧特性进行分析研究. 燃烧实验时通入空气作为反应气体, 气体流量 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 通过质量流量计进行控制. 每次实验量取实验样品 6 mg , 实验煤样为干燥后置于密封袋中待用的热溶煤及原煤, 煤样研磨至 200 目 ($< 0.074 \text{ mm}$) 以下. 实验初始温度为室温, 终止温度 900°C , 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

采用 HORIBA Labramhre 型(法国)高分辨拉曼光谱仪分析 4 种原煤和热溶煤中碳的结构特征, 其与煤的燃烧和气化反应性密切相关. 拉曼光谱分析在室温下进行, 测试范围 $1000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$, 检测波长 532 nm , 光谱分辨率 $\leq 0.65 \text{ cm}^{-1}$, 照射功率 1 mW .

1.4 燃烧特征参数确定

为直观详尽的表明热溶煤和其原煤在燃烧性能上的差异, 利用着火温度、燃尽温度、最大质量损失速率及最大质量损失速率温度等燃烧特征参数对热溶煤及原煤的燃烧特性进行定量表征. 本文采用热分析法^[12-14]来确定热溶煤及原煤的燃烧特征参数.

如图 2 所示, 定义综合燃烧特性指数 S 来表征煤粉的燃烧特性, 综合燃烧特性指数 S 是一个综合考虑着火温度、燃尽温度、最大质量损失速度和平均质量损失速度的值, S 值越大表明煤的燃烧特性越

好, 其计算如下式所示.

$$S = \frac{(\text{dx}/\text{dt})_{\max} \cdot (\text{dx}/\text{dt})_{\text{mean}}}{T_i^2 \cdot T_b} \quad (1)$$

式中: $(\text{dx}/\text{dt})_{\max}$ 为最大燃烧速率, min^{-1} ; $(\text{dx}/\text{dt})_{\text{mean}}$ 为平均燃烧速率, min^{-1} ; T_i 为着火温度, $^\circ\text{C}$; T_b 为燃尽温度, $^\circ\text{C}$; x 为煤样的转化率, 即质量损失率.

式(1)中 x 计算如下式:

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_A} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_t 为反应 t 时刻样品的质量, g ; m_0 为反应开始时样品总质量, g ; m_A 为样品完全燃烧后灰分质量, g .

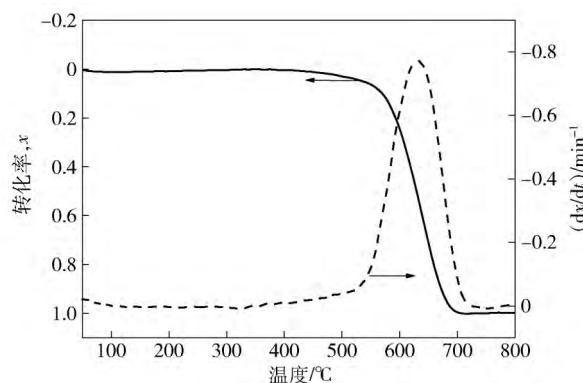


图 2 着火温度与燃烬温度示意图

Fig. 2 Schematic diagram of ignition temperature and embers temperature

2 结果与讨论

2.1 工业分析和元素分析

KL-TDC、GD-TDC、XB-TDC 和 ZS-TDC 4 种热溶煤的工业分析和元素分析如表 2 所示. 相比原煤, 热溶煤的灰分含量显著减少, 表明此工艺可以脱除煤中绝大部分灰分.

溶剂热溶煤的挥发分含量显著高于相应原煤, 表明在溶剂热溶出过程中 NMP 溶剂溶出了大量分子量较小的物质, 这些小分子物质一部分来源于煤

表 2 热溶煤的工业分析和元素分析(质量分数)

Table 2 Proximate and ultimate analysis of thermal dissolution coals

%

煤样	工业分析(干燥基)			元素分析(干燥基)					原子比	
	挥发分	灰分	固定碳	N	C	S	H	O*	H/C	O/C
KL-TDC	49.91	0.49	50.00	4.14	79.13	0.53	5.27	6.85	0.80	0.06
GD-TDC	29.00	0.68	70.32	3.25	83.34	1.20	4.70	6.46	0.68	0.06
XB-TDC	47.02	1.26	51.72	3.08	80.84	0.27	4.60	8.65	0.68	0.08
ZS-TDC	44.77	0.90	54.34	2.75	77.97	0.56	5.66	10.85	0.87	0.10

注: * 为差减法得到.

中原本存在的小分子,另一部分来源于在有机溶剂和温压的双重作用下,一些煤分子间的相互作用键发生断裂而形成的小分子物质。挥发分的增大不可避免的造成煤中固定碳含量的减小,但通过元素分析表明热溶煤中元素 C 含量增大,对于低阶煤 XB、ZS 尤其明显。元素 C 的增加表明溶出物中总的碳含量增加,同样表明固定碳的减少是由于溶出了大量分子量较小的物质,而分子量较小的物质更易受热析出,属于挥发分组分。

KL、GD 和 ZS 3 种热溶萃取煤的 H/C 原子比大于其原料煤,表明热溶煤中含有更多的脂肪烷烃结构。在极性溶剂作用下,煤的芳香结构上的支链发生解离和键的断裂,支链结构进入热剂并析出成为热溶产物。但对于 XB 煤,其 H/C 原子比减小,这主要是因为 XB 属于褐煤,煤的软化温度相较于其他原煤低,当温度为 350 °C 时,煤结构中的小分子发生积聚,形成芳烃大分子,热溶产物中芳香结构增多,对芳香结构的溶出率更大,导致 H/C 原子比例减小。

2.2 燃烧特性

KL、GD、XB 和 ZS 原煤及其制备的热溶煤燃烧反应时转化率、转化速率与温度的关系曲线如图 3 所示。从图中可以看出,KL 热溶煤和 GD 热溶煤较其原煤热解曲线整体左移,最大质量损失速率增大,最大质量损失速率对应温度降低;而 XB 热溶煤较

其原煤热解曲线整体右移,最大质量损失速率减小,最大质量损失速率温度增大,燃烧反应性降低;ZS 热溶煤燃烧时开始质量损失温度略微减小,最大质量损失速率增大,燃烧反应性增强。

通过前文所述热分析方法对 4 种热溶煤及其原料煤的燃烧特征参数进行计算,结果如表 3 所示。其中 KL 热溶煤的着火温度(T_i)、最大质量损失速率温度(T_m)、燃尽温度(T_b)都小于 KL 原煤,综合燃烧特性指数 S 从 5.996 提高到 8.336,燃烧性能提高;GD 热溶煤和其原煤相比有同样的结果,燃烧性能有一定程度的提高。对于低阶煤 XB 和 ZS,其综合燃烧特性指数 S 大于烟煤,燃烧性能较优。但 XB 热溶煤的着火温度、燃尽温度、最大质量损失速率温度都大于 XB 原煤,综合燃烧特性指数 S 减小,处理后的热溶煤燃烧性能劣于原煤,主要原因是 XB 煤中大分子芳烃结构增多,不利于煤粉的燃烧。而 ZS 煤其变化趋势与 XB 相反,与 KL 和 GD 变化趋势相同。

2.3 燃烧特性变化原因分析

不同的 4 种原料煤经过热溶处理后变化趋势不尽相同,可能是由于煤中挥发分、灰分和有序化程度共同作用的结果。

2.3.1 挥发分

KL、GD、XB 和 ZS 4 种原煤及热溶煤在热分析仪内的热解曲线如图 4 所示。

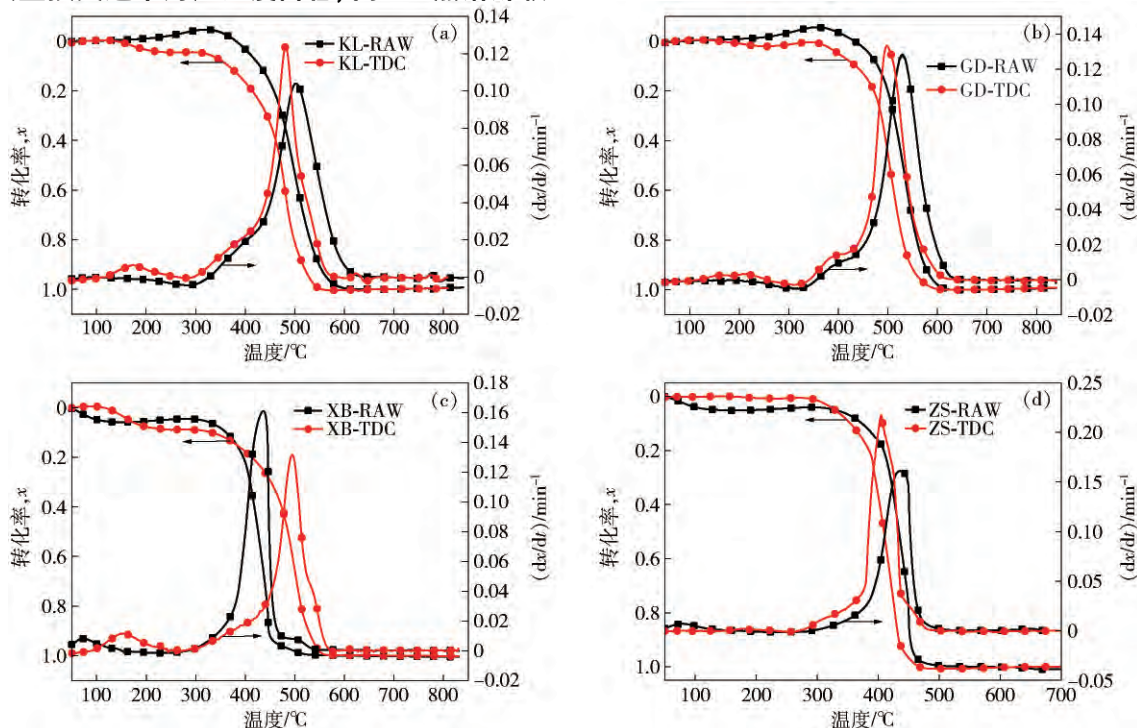


图 3 热溶煤及原煤燃烧特征分析

Fig. 3 Combustion characteristic analysis of raw coals and thermal dissolution coals

表 3 4 种热溶煤及其原煤燃烧特性参数

Table 3 Combustion characteristic parameters of raw coals and thermal dissolution coals

煤样	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_b/^{\circ}\text{C}$	$(dx/dt)_{\max}/\text{min}^{-1}$	$(dx/dt)_{\text{mean}}/\text{min}^{-1}$	$S/10^{-11}$
KL-RAW	444.26	503.405	579.99	0.104	0.066	5.996
KL-TDC	434.43	481.41	539.43	0.123	0.069	8.336
GD-RAW	489.73	529.44	600.04	0.128	0.078	6.938
GD-TDC	459.48	500.97	578.31	0.132	0.073	7.892
XB-RAW	392.10	434.77	497.48	0.160	0.075	15.690
XB-TDC	440.71	495.52	548.58	0.131	0.071	8.729
ZS-RAW	412.00	438.18	470.06	0.161	0.110	23.811
ZS-TDC	397.90	428.35	462.33	0.173	0.115	29.336

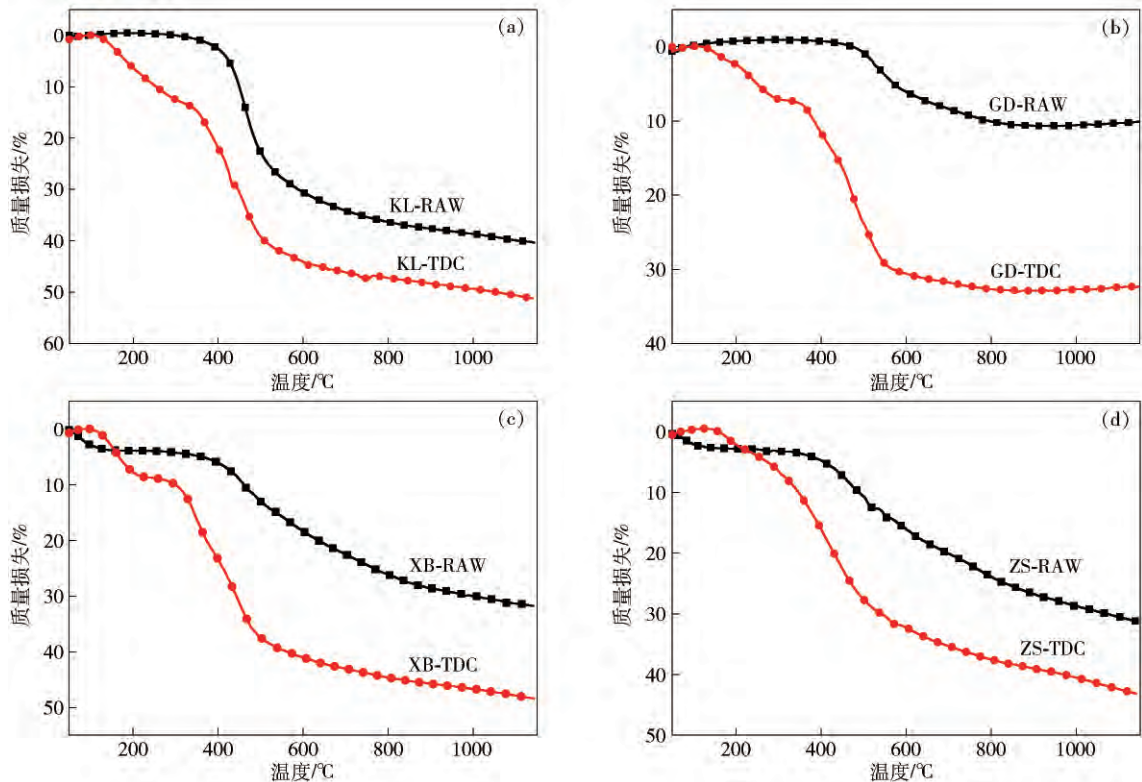


图 4 热溶煤及其原煤的热解分析图

Fig. 4 TG analysis of thermal dissolution coals and raw coals

挥发分含量的高低和煤粉的燃烧性能存在一定的关系。一般来讲,挥发分含量高,煤粉易燃烧,着火温度低,燃烧反应性能好。从图中不难看出,4 种热溶煤的热解曲线有明显的差别。相较于原煤,四种热溶煤的开始挥发温度明显提前,挥发量增多,其中 KL-TDC 的挥发分含量最高,达到了 51.26%,而 GD 煤的增幅最大,相较于原煤,提高了 21.68%。

2.3.2 灰分

原煤的灰成分如表 4 所示。煤灰中 Fe_2O_3 、 CaO 、 K_2O 等矿物质会对其反应性起到一定的催化作用,增大燃烧反应性。热溶煤的灰分含量极低,其中矿物质的催化作用与原煤相比可以忽略不计,导

致热溶煤的燃烧性能低于原煤,这与挥发分的作用结果相反。相较于挥发分,由于灰分在热溶煤中含量较少,因此对煤粉的燃烧性能影响较小,因此还需要从煤粉的结构研究其燃烧性能。

2.3.3 拉曼分析

拉曼光谱分析是一种无损的分析技术,它是基于印度科学家拉曼所发现的拉曼散射效应,可以快速提供样品晶体结构、电子能带结构以及分子相互作用的详细信息^[13]。图 5 分别为 KL、GD、XB 和 ZS 4 种热溶煤及原煤的拉曼图谱,热溶煤与其相应的原煤有较大的区别。在 4 种原煤的拉曼光谱中主要存在两个明显的峰,分别为 1600 cm^{-1} 处的 G 峰

表 4 原煤煤灰成分(质量分数)

Table 4 Ash components of raw coals											%
煤样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
KL	46.86	42.31	2.45	3.03	2.00	0	1.57	0	0	0.18	1.02
GD	49.86	39.74	3.23	1.52	1.72	0	2.25	0.03	0	0.58	0.63
XB	25.70	10.24	21.86	21.36	12.71	4.00	0.92	0.43	0	0.49	0.03
ZS	32.90	10.98	24.93	21.46	1.68	4.08	1.18	0.45	1.49	0.29	0.02

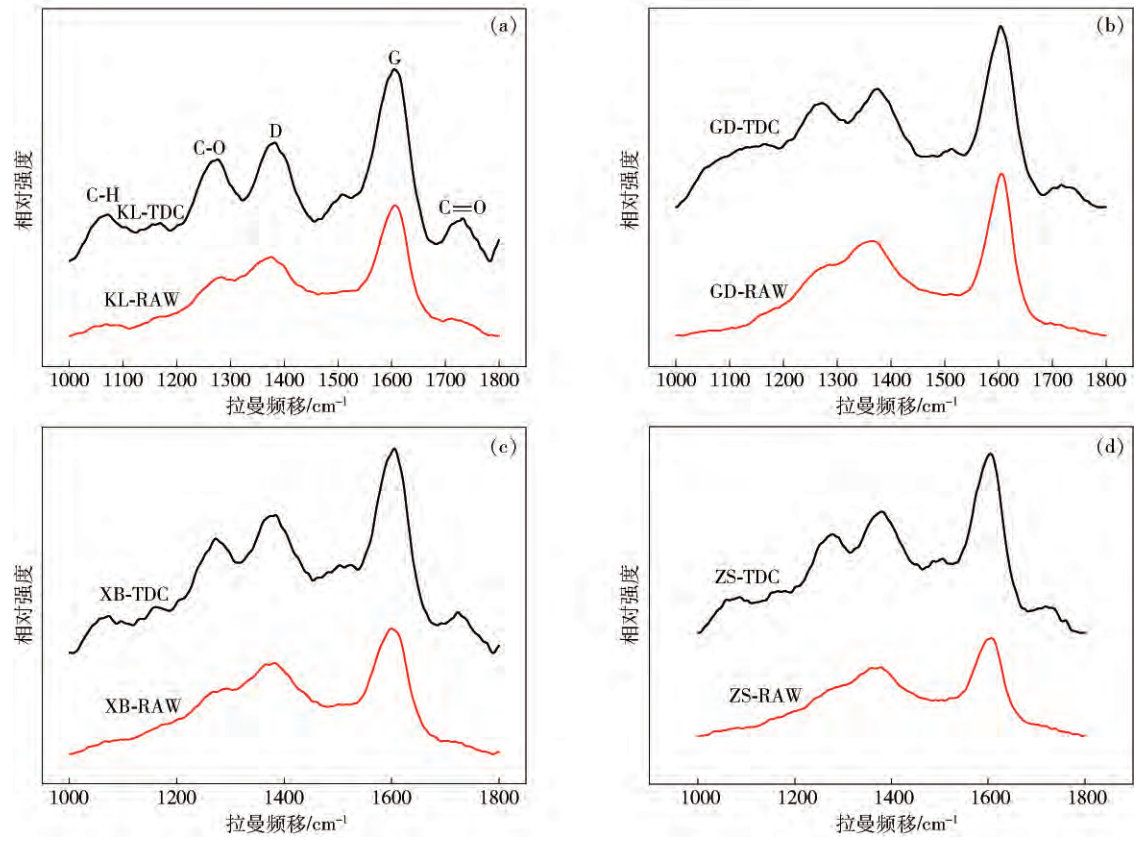


图 5 热溶煤和原煤的拉曼光谱特征图

Fig. 5 Raman spectrum of raw coals and thermal dissolution coals

和 1375 cm^{-1} 处的 D 峰. G 峰与分子芳香结构中的碳碳双键的振动有关, 归属于芳香平面的 E_{2g2} 振动, 碳素材料的石墨化程度越高, G 峰半峰宽越小, 形状越尖锐, 结晶质石墨的拉曼光谱只存在一个尖锐的 G 峰(约 1580 cm^{-1}). 对于无序碳来说, 其拉曼谱图 G 峰位置会向高频区域移动, 并且会出现一个新的振动峰, 即 D 峰, 归属于 A_{1g} 振动, 代表晶体的结构缺陷 [16-17].

与原煤相比, 热溶煤在 1064 、 1275 和 1735 cm^{-1} 处振动峰明显加强, 1275 cm^{-1} 处变化最明显. 1064 cm^{-1} 处归属于芳环上的 C—H 振动, 热溶煤含有更多的芳环 C—H 结构, 说明其在热溶过程中被富集; 1275 cm^{-1} 归属于芳环上烷基醚 C—O 振动, 振动峰的增强表明热溶煤中芳环上烷基醚含量增多; 1735

cm^{-1} 归属于羰基 C=O 振动, 热溶煤在此处振动峰明显, 表明热溶煤 C=O 官能团增多, 在溶出过程中 C=O 官能团更易被富集.

4 种热溶煤在 1064 、 1275 、 1375 、 1600 和 1735 cm^{-1} 处存在 5 个较为明显的振动峰, 而相应的原煤除 G 峰(1600 cm^{-1}) 和 D 峰(1375 cm^{-1}) 外振动峰皆不明显. 有学者指出, 煤的拉曼谱图在 1375 cm^{-1} 处的 D 峰和 1600 cm^{-1} 处的 G 峰存在较多其他化合物化学键的振动峰, 两个明显的振动峰是由诸多峰叠加而来, 为了获取更准确详尽的信息, 需对热溶煤的结构变化进行细致研究, 因此对拉曼图谱进行分峰处理.

本研究利用分峰拟合软件 Peakfit, 参考李云生等 [8-9] 的方法对 4 种原煤及热溶煤的拉曼图谱进行分峰解离. 拉曼图谱分峰范围在 $1000 \sim 1800$

cm^{-1} 之间. 每条原始曲线解离为 9 个小峰, 9 个小峰组成拟合曲线, 通过比较拟合曲线和原始曲线的偏差确定拟合的优劣. 拟合过程中先确定每个峰的大致范围, 再利用 Peakfit 软件使拟合度达到最高,

获得每个峰的峰位、半峰宽、峰高、峰面积等参数.

KL、GD、XB 和 ZS 的分峰拟合结果如图 6 ~ 9 所示. 4 种热溶煤及相应原煤的拉曼曲线的拟合度 r^2 皆达到 0.99 以上, 拉曼曲线的拟合较好.

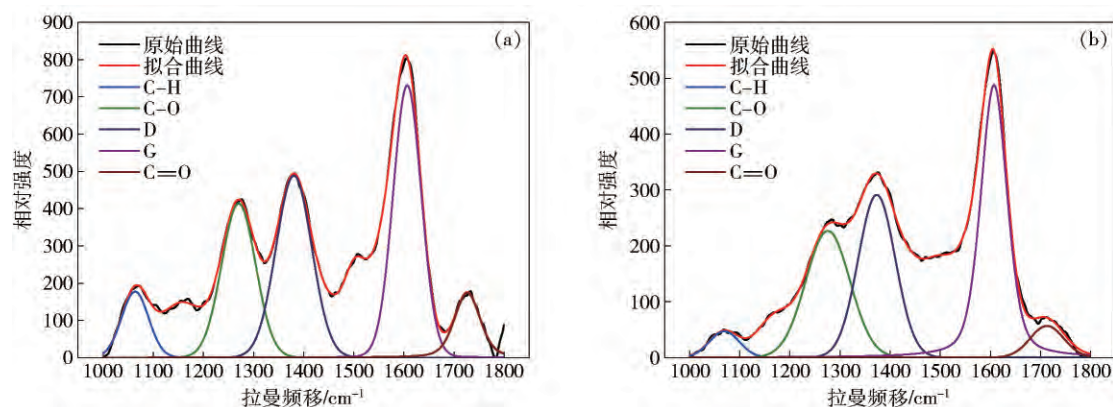


图 6 KL 热溶煤 (a) 及原煤 (b) 分峰拟合图

Fig. 6 Curve fitting of Raman spectrums for KL-TDC (a) and KL (b)

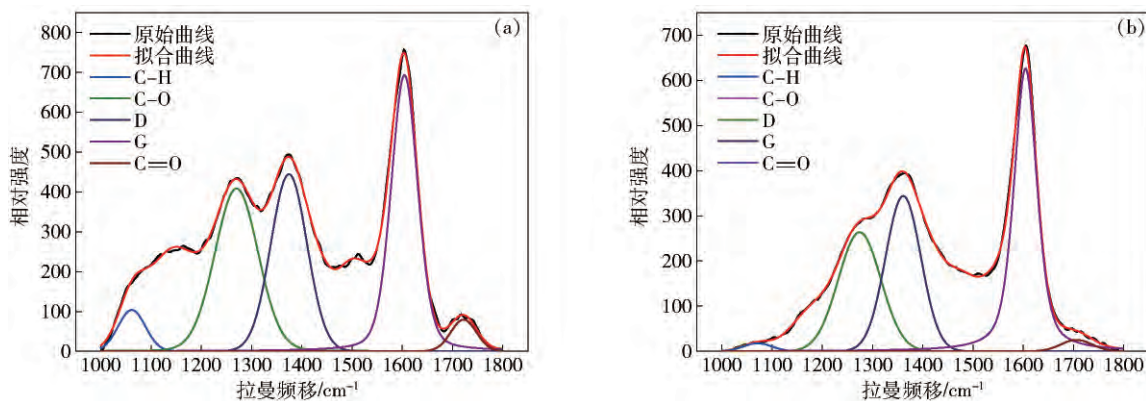


图 7 GD 热溶煤 (a) 及原煤 (b) 分峰拟合图

Fig. 7 Curve fitting of Raman spectrums for GD-TDC (a) and GD (b)

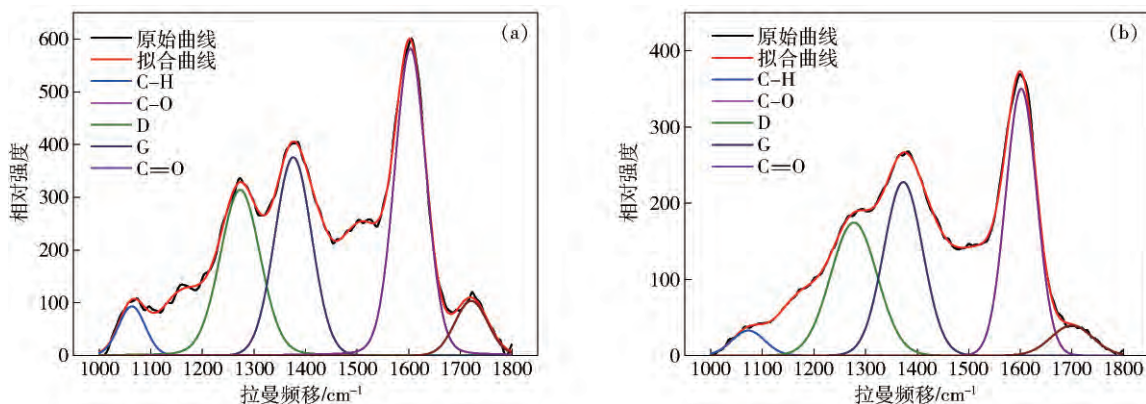


图 8 XB 热溶煤 (a) 及原煤 (b) 分峰拟合图

Fig. 8 Curve fitting of Raman spectrums for XB-TDC (a) and XB (b)

碳素材料的拉曼图谱 G 峰和 D 峰的强度、半峰宽和峰面积都与碳素材料的有序化程度存在依赖关系, 都可以用来反映碳素材料的有序化程度, 但仅仅

通过单一参数往往不够, 需综合考虑. 本研究采用 I_D/I_G 和 A_D/A_G 来表征 4 种热溶煤和原煤的有序化程度, 其中 I_D 为 D 峰峰高, I_G 为 G 峰峰高, A_D 为 D 峰面

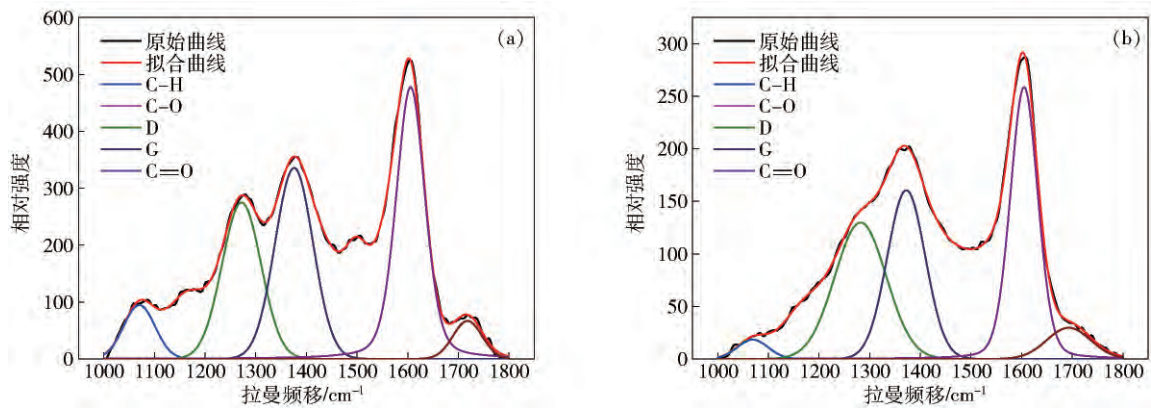


图9 ZS 热溶煤(a)及原煤(b)分峰拟合图

Fig.9 Curve fitting of Raman spectrums for ZS-TDC (a) and ZS (b)

积, A_G 为 G 峰面积, W_D 为 D 峰半峰宽, W_G 为 G 峰半峰宽,结果如表 5 所示.

表 5 热溶煤及原煤的拉曼特征参数

Table 5 Raman characteristic parameters of raw coals and thermal dissolution coals

煤样	A_D	I_D	W_D	A_G	I_G	W_G	I_D/I_G	A_D/A_G
KL-RAW	27050	291.24	87.26	37900	487.68	62.17	0.60	0.71
KL-TDC	43730	488.57	84.09	52280	731.13	66.05	0.67	0.84
GD-RAW	30400	344.02	54.10	44570	626.60	83.01	0.55	0.68
GD-TDC	40380	444.62	85.03	51640	693.60	62.40	0.64	0.78
XB-RAW	21660	227.58	89.39	26310	350.01	70.62	0.65	0.82
XB-TDC	33620	375.69	84.07	46520	581.91	71.80	0.65	0.72
ZS-RAW	15140	160.51	88.60	19070	258.80	64.14	0.62	0.79
ZS-TDC	31620	335.72	88.49	38670	477.85	67.08	0.70	0.82

相比于原煤,KL、GD 和 ZS 热溶煤的 I_D/I_G 和 A_D/A_G 都有不同程度的提高,其中 KL 煤的 I_D/I_G 和 A_D/A_G 分别从 0.60 和 0.71 提高到 0.67 和 0.84,GD 煤的 I_D/I_G 和 A_D/A_G 分别从 0.55 和 0.68 提高到 0.64 和 0.78,ZS 煤的 I_D/I_G 和 A_D/A_G 分别从 0.62 和 0.79 提高到 0.70 和 0.82. I_D/I_G 和 A_D/A_G 两个参数与煤的有序化程度有关, I_D/I_G 和 A_D/A_G 的值随着有序化程度的增大而减小,KL、GD 和 ZS 3 种原煤经过有机溶剂 NMP 热溶出后获得的产物有序化程度减小,结构缺陷增多. 而 XB 热溶煤呈现相反的结果,其 A_D/A_G 从 0.82 降低到 0.72, I_D/I_G 变化不大,其有序化程度增大,反应性降低,这主要是因为热溶温度过高,导致 XB 煤结构中小分子聚合形成大分子的芳烃类物质,影响其有序度. 不同的煤种其经过有机溶剂高温溶出后,其热溶产物的结构变化规律并不一致,这可能与不同煤种的软化温度有关.

热溶煤的燃烧反应性变化规律与有序化程度变化规律相一致,其中 KL、GD 和 ZS 热溶煤的有序化

程度减小,结构缺陷增多,其燃烧反应性增强,着火温度降低;而 XB 热溶煤有序化程度增大,其着火温度升高,燃烧反应性降低.

2.4 4 种热溶煤的高热值计算

根据 Parikh 等^[24] 进行模拟计算推导出煤的高热值计算公式如下:

$$HHV = 0.3536w_C + 0.1559w_V - 0.0078w_A (MJ \cdot kg^{-1})$$

(3)

式中, w_C 、 w_V 和 w_A 分别为固定碳、挥发分和灰分的质量分数.

据此求出 4 种热溶煤的热值,结果如表 6 所示.

由表 6 可知,4 种热溶煤的热值,相较于原煤均显著提高. 说明热溶过程有助于煤的提质,其中 ZS 煤种的热值提高最多,主要是因为其固定碳含量损失较少,而挥发分增幅较大,提高整体的燃烧热值.

3 结论

(1) 与原煤相比,热溶煤的灰分含量明显降低,

表6 4种原煤和热溶煤的高热值

Table 6 High heating values of raw coals and thermal dissolution coals

煤样	质量分数/%			热值/ (MJ·kg ⁻¹)
	挥发分	灰分	固定碳	
KL-RAW	32.20	10.37	57.43	25.25
KL-TDC	49.91	0.49	50.00	25.46
GD-RAW	14.31	9.14	76.55	29.23
GD-TDC	29.00	0.68	70.32	29.38
XB-RAW	31.81	9.87	58.33	25.51
XB-TDC	47.02	1.26	51.72	25.61
ZS-RAW	29.11	11.42	59.47	25.48
ZS-TDC	44.77	0.90	54.34	26.19

挥发分含量增高,固定碳含量减少;热溶煤中C元素的含量高于原煤,对于低阶煤XB和ZS尤其明显;KL、GD和ZS 3种热溶萃取煤的H/C原子比大于其原煤,XB热溶煤的H/C原子比小于原煤。热溶煤中的羰基(C=O)和芳环上的烷醚键(C—O)含量明显增多,在热溶过程中一些羧基(—COOH)发生解离,形成醚键进入溶剂,最后富集在热溶煤中。

(2) 4种热溶煤热解时,其开始反应温度相较于相应原煤均显著提前,对于4种热溶煤大约在400℃,此时热溶煤的热解曲线斜率明显增加,质量损失速率增大,表明随着温度的升高煤解离与挥发的速率加快。热溶煤热解时质量损失率高于原煤,其挥发分较高。

(3) 4种热溶煤的燃烧反应性变化不尽相同,其中KL、ZS和GD热溶煤燃烧反应性增大;而XB的燃烧反应性降低。这与4种热溶煤碳结构的有序化程度变化相一致。KL、GD和ZS 3种热溶煤的 I_D/I_G 和 A_D/A_G 的值大于相应的原煤,其有序化程度减小,结构缺陷增多,燃烧性变好。而XB热溶煤的 I_D/I_G 和 A_D/A_G 的值小于相应的原煤,有序化程度增大,燃烧性变差。

(4) 4种热溶煤的HHV值,相较于原煤均显著提高,说明热溶过程有助于煤粉的高质化,其中低阶煤ZS的增幅最大。

参 考 文 献

- [1] Fan D N. World energy: present and future. *Heat Treat Met*, 2011, 36(10): 119
(樊东黎. 世界能源现状和未来. 金属热处理, 2011, 36(10): 119)
- [2] Yu Z F. *Development and Application of Clean Coal Technology*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- (俞珠峰. 洁净煤技术发展及应用. 北京: 化学工业出版社, 2004)
- [3] Okuyama N, Komatsu N, Shigehisa T, et al. Hyper-coal process to produce the ash-free coal. *Fuel Process Technol*, 2004, 85(8-10): 947
- [4] Yoshida T, Li C Q, Takanohashi T, et al. Effect of extraction condition on "HyperCoal" production (2) —Effect of polar solvents under hot filtration. *Fuel Process Technol*, 2004, 86(1): 61
- [5] Shui H F, Zhao W J, Shan C J, et al. Caking and coking properties of the thermal dissolution soluble fraction of a fat coal. *Fuel Process Technol*, 2014, 118: 64
- [6] Takanohashi T, Shishido T, Saito I. Effects of hyper coal addition on coke strength and thermoplasticity of coal blends. *Energy Fuels*, 2008, 22(3): 1779
- [7] Rahman M, Samanta A, Gupta R. Production and characterization of ash-free coal from low-rank Canadian coal by solvent extraction. *Fuel Process Technol*, 2013, 115: 88
- [8] Shui H F, Zhou Y, Li H P, et al. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents. *Fuel*, 2013, 108: 385
- [9] Du J W, Fan L H, Hou C X, et al. Caking property of hypercoal prepared from Ordos lignite. *J China Coal Soc*, 2016, 41(4): 1025
(杜敬文, 樊丽华, 侯彩霞, 等. 鄂尔多斯褐煤超精煤的制备及其黏结性能. 煤炭学报, 2016, 41(4): 1025)
- [10] Fan L H, Du J W, Liang Y H, et al. Effect of coal rank on chemical structure and thermoplasticity of hypercoal. *Coal Conversion*, 2016, 39(2): 6
(樊丽华, 杜敬文, 梁英华, 等. 煤阶对无灰煤化学结构及热塑性的影响. 煤炭转化, 2016, 39(2): 6)
- [11] Wang L, Fan L H, Hou C X, et al. Study on preparation technology of lignite-based hypercoal. *Coal Conversion*, 2014, 37(2): 75
(王蕾, 樊丽华, 侯彩霞, 等. 以褐煤为原料的无灰煤制备工艺研究. 煤炭转化, 2014, 37(2): 75)
- [12] Xu Y G, Zhang C, Xia J, et al. Experimental study on the comprehensive behavior of combustion for blended coals. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2010, 5(3): 435
- [13] Gong X Z, Guo Z C, Wang Z. Effect of K_2CO_3 and Fe_2O_3 on combustion reactivity of pulverized coal by thermogravimetry analysis. *J Fuel Chem Technol*, 2009, 37(1): 42
(公旭中, 郭占成, 王志. 热重法研究 K_2CO_3 和 Fe_2O_3 对煤粉燃烧反应性的影响. 燃料化学学报, 2009, 37(1): 42)
- [14] Bai Y N, Zhang J L, Su B X, et al. Kinetics study of Fe_2O_3 catalyzing pulverized coal combustion. *J Iron Steel Res*, 2013, 25(6): 8
(白亚楠, 张建良, 苏步新, 等. Fe_2O_3 催化煤粉燃烧的动力学. 钢铁研究学报, 2013, 25(6): 8)
- [15] Wu J X, Xu H, Zhang J. Raman spectroscopy of graphene. *Acta Chim Sin*, 2014, 72(3): 301
(吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用. 化学学报, 2014, 72(3): 301)
- [16] Li M F, Zeng F G, Qi F H, et al. Raman spectroscopic characteristics of different rank coals and the relation with XRD structure-

- al parameters. *Spectrosc Spect Anal*, 2009, 29(9) : 2446
- (李美芬, 曾凡桂, 齐福辉, 等. 不同煤级煤的 Raman 谱特征及与 XRD 结构参数的关系. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(9) : 2446)
- [7] Duan J C, Zhuang X G, He M C. Characteristics in laser Raman spectrum of different ranks of coal. *Geol Sci Technol Inf*, 2002, 21(2) : 65
- (段菁春, 庄新国, 何谋春. 不同变质程度煤的激光拉曼光谱特征. *地质科技情报*, 2002, 21(2) : 65)
- [8] Li Y S. *Spectroscopic Study on Thermal Decomposition of the Huolinhe Brown Coal* [Dissertation] . Dalian: Dalian University of Technology, 2013
- (李云生. 霍林河褐煤热解过程光谱学研究 [学位论文] . 大连: 大连理工大学, 2013)
- [9] Li X J, Hayashi J I, Li C Z. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal. *Fuel*, 2006, 85(12-13) : 1700
- [10] Parikh J, Channiwalla S A, Ghosal G K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, 2005, 84(5) : 487