

神木烟煤和神木兰炭结构特性研究

何璐¹, 尚文智², 刘军利², 侯吉礼¹, 马跃¹, 李术元¹

(1. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249; 2. 神木县三江煤化工有限责任公司, 陕西榆林 719399)

摘要:为了解神木烟煤和神木兰炭的结构特征, 采用 BET、傅里叶变换红外光谱 FT-IR 和 X 射线衍射 XRD 仪器分析方法对神木烟煤及神木兰炭结构特性进行对比分析, 测定烟煤和兰炭的比表面积、脂肪氢和芳香氢的相对含量、微晶结构, 并计算结构参数。结果表明, 神木烟煤比表面积为 7.011 m²/g, 兰炭比表面积为 14.615 m²/g, 是神木烟煤的 2 倍以上。兰炭的脂肪氢及芳香氢相对含量比神木烟煤低。兰炭的芳香环层片直径 (L_a) 为 4.3792 nm, 芳香层片堆砌高度 (L_c) 为 18.1477 nm, 芳香层片堆砌层数 (N) 为 54.64; 神木烟煤的芳香环层片直径 (L_a) 为 3.6382 nm, 芳香层片堆砌高度 (L_c) 为 2.0722 nm, 芳香层片堆砌层数 (N) 为 6.72。兰炭芳香环层片间的距离 (d_{002}) 为 0.3383 nm, 神木烟煤芳香环层片间的距离 (d_{002}) 0.3618 nm, 说明兰炭的微晶化程度高于神木烟煤。

关键词: 烟煤; 兰炭; 结构特性; BET; FT-IR; XRD

中图分类号: TQ530 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2015)06-0059-04

Structural characteristics of Shenmu bituminous coal and Lantan

HE Lu¹, SHANG Wenzhi², LIU Junli², HOU Jili¹, MA Yue¹, LI Shuyuan¹

(1. College of Science, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. Shenmu Sanjiang Coal Chemical Industry Co., Ltd., Yulin 719399, China)

Abstract: In order to control the structural characteristics of Shenmu bituminous coal and Lantan, a variety of measures were conducted on basic properties of these two samples, and a wide range of instrument analysis methods were used, such as BET, FT-IR and XRD, to analyze and compare their structural characteristics. The results showed that, the specific surface area of Lantan and Shenmu bituminous coal were 14.615, 7.011 m²/g respectively. The alicyclic hydrogen and aromatic hydrogen of Lantan were less than those of Shenmu bituminous coal. The L_a , L_c , N of Lantan was 4.3792, 18.1477 nm and 54.64, while the index of bituminous coal was 3.6382, 2.0722 nm, 6.72. The d_{002} of Lantan and bituminous coal was 0.3383, 0.3618 nm which indicated that the micro crystallization degree of Shenmu semi-coke was higher than that of Shenmu bituminous coal.

Key words: bituminous coal; Lantan; structural characteristic; BET; FT-IR; XRD

0 引 言

烟煤是分布最广、储量最大、品种最多的煤种, 但其燃烧释放的 SO_x、NO_x 是造成我国大气污染的重要因素之一。为改善我国大气环境现状, 寻找一种清洁的燃煤替代燃料尤为重要。而以神木烟煤为原料生产的神木兰炭具有挥发分低、固定碳高、灰分

低、比电阻高等特点, 同时燃烧过程中排放的 SO₂、NO_x 量较神木烟煤少, 主要原因是神木烟煤经热解加工后结构及化学组成发生变化。煤的结构特征和化学组成是煤化学研究的重点, 对煤分子结构的研究与认识是改善现有煤炭利用技术, 发展新型煤炭利用技术的基础^[1]。目前, 国内外学者采用 BET、傅里叶变换红外光谱 FT-IR 和 X 射线衍射 XRD 等

收稿日期: 2015-09-02; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.06.015

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2014CB744302); “泰山”学者建设工程专项资助项目(ts20120518); 中国石油大学(北京)科研启动基金资助项目(2462015YJRC002)

作者简介: 何璐(1989—), 女, 河北昌黎人, 硕士研究生, 研究方向为新能源化工。E-mail: euphelu_happy@163.com

引用格式: 何璐, 尚文智, 刘军利, 等. 神木烟煤和神木兰炭结构特性研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(6): 59-62.

HE Lu, SHANG Wenzhi, LIU Junli, et al. Structural characteristics of Shenmu bituminous coal and Lantan[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(6): 59-62.

现代仪器分析技术对煤及其热解产物进行了大量研究, Walker 等^[2]用 FT-IR 研究了 2 种印第安纳州炼焦煤各种显微组分中元素含量及其结构上的差别。李梅等^[3]用 FT-IR 研究了 2 种镜质组中的脂肪氢、芳香氢随温度的变化。张小东等^[4]借助 X-射线衍射法, 对原煤及其萃取物的微晶结构参数进行测试, 研究发现, 随着煤变质程度的提高, 芳香层片堆砌度 (L_c) 和延展度 (L_a) 逐渐增加, 而面网间距 (d_{002}) 逐渐减小, 芳香层片堆砌层数 N 增加, L_c/L_a 减小; 溶剂萃取条件下, 煤的不同微晶结构参数的变化机理不同, 表现为 L_a 主要与溶胀度有关, L_c 与溶胀度和小分子相的溶出量有关, d_{002} 则是溶胀作用、小分子相溶出量以及溶剂分子的填充情况共同作用的结果。王丽等^[5]通过 XRD 对 7 种不同煤化程度煤的结构进行分析, 得到了样品的微晶结构参数, 结果表明, 随着煤化程度的增加, 微晶结构参数呈规律性变化。林建英等^[6]采用 XRD 对我国典型动力用煤的

显微组分进行分析, 结果表明, 不同变质程度煤镜质组的结构明显不同, 低阶煤镜质组的芳香微晶结构单元较小, 而同一种煤中惰质组的芳香微晶结构单元比壳质组、镜质组大。许多学者对比分析了不同煤化程度煤的结构特性, 鲜见有关兰炭结构特性的系统分析, 笔者采用 BET、FT-IR 和 XRD 仪器分析方法对神木烟煤和兰炭进行测定, 对比两者结构、化学组成上的区别, 以期对兰炭作为一种清洁型替代燃料给予结构特性方面的试验支持。

1 试验部分

1.1 样品基本性质

试验样品为神木烟煤和烟煤经工业生产所制神木兰炭, 分别参照 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》和 GB/T 476—2001《煤的元素分析方法》对样品进行工业分析和元素分析, 结果见表 1。

表 1 样品的工业分析和元素分析

样品	工业分析/%				元素分析/%				C/H
	M_{ar}	A_{ar}	V_{ar}	FC_{ar}	$w(C_d)$	$w(H_d)$	$w(O_d)$	$w(N_d)$	
烟煤	8.16	3.93	32.30	55.61	71.50	5.02	17.89	1.11	1.19
兰炭	5.76	3.93	12.38	77.93	85.73	2.45	6.23	0.82	2.91

参照 GB/T 215—2003《煤中各种形态硫的测定方法》进行样品形态硫分析, 结果见表 2。

表 2 样品形态硫分析(质量分数) %

样品	S_p	S_s	S_o	S_t
烟煤	0.29	0.04	0.15	0.48
兰炭	0.11	0.06	0.13	0.30

注: S_p 、 S_s 、 S_o 、 S_t 分别为硫化铁硫、硫酸盐硫、有机硫和全硫。

参照 GB/T 213—2008《煤的发热量测定方法》测定样品发热量, 烟煤发热量为 28.16 MJ/kg, 兰炭发热量为 24.67 MJ/kg。

1.2 试验仪器

比表面积测定在 Builder 公司生产的 SSA-4300 型孔径比表面积分析仪进行; 红外测试在美国 PE 公司生产的 Perkin Elmer Pyris 1 TGA 型热分析仪上进行; XRD 测定在 Rigaku 公司生产的 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪上进行。

1.3 BET 测试

将神木烟煤及兰炭研磨至 0.2 mm 以下, 并在

150 °C 下干燥 3 h 后, 在 SSA-4300 型孔径比表面积分析仪上进行 BET 测试。

1.4 FT-IR 测试

将神木烟煤及兰炭研磨至 0.2 mm 以下, 在 120 °C 下干燥 2 h 后进行 FT-IR 测试。样品质量 1 mg, 与 KBr 以质量比 1:100 在玛瑙研钵中混合均匀后压片, 400~4000 cm^{-1} 扫描。

1.5 XRD 测试

将神木烟煤及兰炭研磨至 0.2 mm 以下, 在 120 °C 下干燥 10 h 后进行 XRD 测试。测试条件为 Cu 靶, K_{α} 辐射, 采用连续扫描的方式为得到煤样衍射图。

2 结果与讨论

2.1 神木烟煤和兰炭孔结构分析

煤是一种复杂多孔的固态物质, 煤许多复杂的物理化学过程都是在煤粉表面和孔隙中进行。孔隙结构是煤物理结构的主要部分, 在很大程度上决定了煤的吸附和挥发分逸出性能, 从而影响煤的热转

化过程^[7-8]。在液氮饱和温度下,通过测定样品在每个相对压力点的氮气吸附量,可确定神木烟煤的比表面积。

神木烟煤比表面积为 $7.011 \text{ m}^2/\text{g}$,兰炭比表面积为 $14.615 \text{ m}^2/\text{g}$,兰炭的比表面积是神木烟煤的2倍以上。工业生产制兰炭的过程中在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对神木烟煤进行热解,此温度下发生缩聚反应使煤焦结构逐渐致密,体积收缩并产生裂纹,导致孔结构增多,比表面积增大。因此,在燃烧过程中兰炭表面的自脱硫反应更易发生,更有利于 N 与其他自身含有的氧化物反应,在一定程度上减少了 SO_x 和 NO_x 的排放。

2.2 神木烟煤和兰炭官能团分析

神木烟煤和兰炭的红外光谱如图1所示。

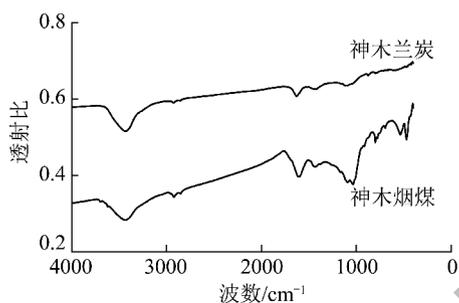


图1 样品 FT-IR 分析

由图1可知, $>3550 \text{ cm}^{-1}$, $1012 \sim 1034 \text{ cm}^{-1}$ 和 470 cm^{-1} 主要是高岭石和硅酸盐等黏土类矿物质的吸收峰,这与煤灰分中含有 SiO_2 和 Al_2O_3 有关。神木烟煤在 466 和 1026 cm^{-1} 处有较强峰,兰炭在此吸收带没有明显吸收峰,说明兰炭中 SiO_2 和 Al_2O_3 相对含量低于神木烟煤。 $3660 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 是游离—OH的伸缩振动。较高变质程度煤谱图中有此峰存在,尖且小,弱峰。神木烟煤及兰炭在此吸收带均无明显吸收峰,说明两者基本不存在未缔合的—OH基团。 $3600 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ 主要为酚羟基(Ar—OH)或胺基(—NH)在分子间或分子内形成的缔合氢键,峰形宽且钝,强吸收峰,同时—OH吸收峰位置受羟基氢键化影响。由于羟基氢键化程度高,此吸收峰位置可能向高波数移动。神木烟煤和兰炭分别在 3407 和 3404 cm^{-1} 处有明显宽峰,说明两者存在明显的此类缔合氢键。 $3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 是芳烃C—H的伸缩振动。研究表明,此处吸收峰强度随煤变质程度的升高而逐渐增大,这说明煤结构中芳烃部分所占比例越来越大。神木烟煤及兰炭在此吸收带无明显吸收峰。 $2990 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 主要

在 2910 和 2840 cm^{-1} 附近分别出现一个对应烷烃C—H的不对称和对称伸缩振动。神木烟煤在 2827 和 2906 cm^{-1} 处的吸收峰强于兰炭在 2840 和 2912 cm^{-1} 处的吸收峰。 $1770 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 为羰基(醛、酮)和羧基(酸、酯)的C=O的伸缩振动,神木烟煤及兰炭在此吸收带没有吸收峰。 1600 cm^{-1} 附近是芳香结构吸收峰,神木烟煤在 1591 cm^{-1} 处有较强吸收峰,兰炭在 1618 cm^{-1} 处有明显吸收峰。 1450 和 1380 cm^{-1} 分别对应烷烃C—H的不对称和对称剪式振动,神木烟煤在 1407 cm^{-1} 处的吸收峰强于兰炭在 1405 cm^{-1} 处的吸收峰。 1240 cm^{-1} 为环氧键、醚键和脂键等含氧官能团吸收峰,神木烟煤及兰炭在此吸收带均无明显吸收峰。 $1300 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 主要为C—O伸缩振动区域,神木烟煤在 1026 cm^{-1} 处有较弱吸收峰,兰炭在 1083 cm^{-1} 处有较弱吸收峰。 $900 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 主要为多种取代芳烃的面外弯曲振动,神木烟煤在 792 cm^{-1} 处的吸收峰强于兰炭在 773 和 858 cm^{-1} 处的吸收峰^[9-12]。

通过吸收峰强度对比可知,兰炭中脂肪氢含量低于神木烟煤,这是由于煤热转化过程分为3个阶段:室温 $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以及 $500 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。其中,在第一阶段煤样受热小分子物质析出,弱键断裂生成的小分子烃类物质逸出,导致脂肪氢相对含量降低;在第二阶段由于C—C键断裂造成脂肪氢含量急剧下降;而在第三阶段脂肪氢含量缓慢下降。所以,在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热解生成兰炭的脂肪氢含量低于神木烟煤。

同时,兰炭的芳香氢含量也略低于神木烟煤。在煤热解初期发生自由基生成、缩合,液相产物分子缩聚,液相与固相缩聚以及固相内部的缩聚过程,使芳香结构增加;而后,随温度继续升高,发生芳香结构脱氢缩聚,如苯、萘、联苯和乙烯等小分子与稠环芳香结构的缩合以及多环芳烃之间的缩合,使芳香氢含量减少。因此,推测 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 热解制兰炭过程中发生了芳香结构的脱氢缩聚,使得兰炭中芳香氢含量略低于神木烟煤。

2.3 神木烟煤和兰炭微晶结构分析

XRD是研究固体结构的有力工具,通过X射线衍射对煤结构进行分析,可获得微晶结构以及芳香簇结构大小与排列、键长、原子分布等信息^[13-16]。神木烟煤和兰炭的XRD曲线如图2所示。

由图2可知,兰炭和神木烟煤均具有(002)和(100)晶面的衍射峰,(002)晶面的衍射峰归因于芳

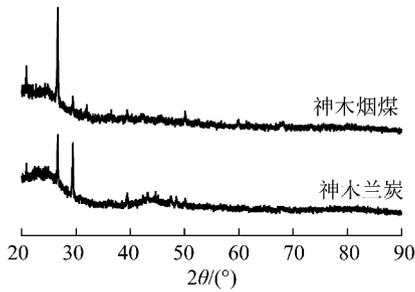


图2 样品 XRD 分析

芳香环网层片在空间排列的定向程度,用芳香层片堆砌高度(L_c)显示其大小,而(100)晶面的衍射峰则归因于芳香环的缩合程度,用芳香环层片直径(L_a)表示。

根据布拉格方程式计算所得微晶结构参数见表3。

表3 样品微晶结构参数

样品	d_{002}/nm	L_a/nm	L_c/nm	N	L_a/L_c
烟煤	0.3618	3.6382	2.0722	6.72	1.75
兰炭	0.3383	4.3792	18.1477	54.64	0.24

注: N 表示微晶中包含芳香层片堆积的层数, $N=L_c/d_{002}+1$ 。

由图2和表3可知,兰炭的芳香环层片直径(L_a)为4.3792 nm,芳香层片堆砌高度(L_c)为18.1477 nm,芳香层片堆砌层数(N)为54.64;神木烟煤的芳香环层片直径(L_a)为3.6382 nm,芳香层片堆砌高度(L_c)为2.0722 nm,芳香层片堆砌层数(N)为6.72。兰炭芳香环层片间的距离(d_{002})为0.3383 nm,神木烟煤芳香环层片间的距离(d_{002})为0.3618 nm。与神木烟煤相比,兰炭的芳香环层片直径(L_a)、芳香层片堆砌高度(L_c)以及芳香层片堆砌层数(N)均较大,而芳香环层片间的距离(d_{002})较小,所以兰炭的芳香微晶结构比神木烟煤好,这是由于煤热解过程中发生了芳香结构脱氢缩聚所致。

3 结 论

1) 神木烟煤比表面积为 $7.011\text{ m}^2/\text{g}$,兰炭比表面积为 $14.615\text{ m}^2/\text{g}$,是神木烟煤的2倍多,主要是由于煤 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下热解发生缩聚反应使煤焦结构逐渐致密,体积收缩并产生裂纹,导致孔结构增多,比表面积增大。

2) 兰炭的脂肪氢及芳香氢含量都低于神木烟煤,兰炭的芳香度高于神木烟煤。

3) 兰炭的芳香环层片直径(L_a)为4.3792 nm,芳香层片堆砌高度(L_c)为18.1477 nm,芳香层片堆砌层数(N)为54.64;神木烟煤的芳香环层片直径

(L_a)为3.6382 nm,芳香层片堆砌高度(L_c)为2.0722 nm,芳香层片堆砌层数(N)为6.72。兰炭芳香环层片间的距离(d_{002})为0.3383 nm,神木烟煤芳香环层片间的距离(d_{002})为0.3618 nm,说明兰炭的微晶化程度高于神木烟煤。

参考文献:

- [1] 罗隽飞,李文华. 中低变质程度煤显微组分大分子结构的 XRD 研究[J]. 煤炭学报,2004,29(3):338-341.
- [2] Walker R, Mastaler Z M. Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: controls on coking [J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 58(3):181-191.
- [3] 李梅,杨俊和,张启锋,等. 高硫煤镜质组热解过程中结构变化及有机硫形态变迁规律研究[J]. 燃料化学学报,2014,42(2):138-145.
- [4] 张小东,张鹏. 不同煤级煤分级萃取后的 XRD 结构特征及其演化机理[J]. 煤炭学报,2014,39(5):941-946.
- [5] 王丽,张蓬洲. 煤的 XRD 的结构分析[J]. 煤炭转化,1997,20(1):50-53.
- [6] 林建英,任军,田承圣,等. 几种中国典型动力用煤显微组分的结构特性[J]. 煤炭转化,2005,28(1):21-24.
- [7] Bhatia S K, Perlmutter D D. A random pore model for fluid-solid reactions (II): diffusion and transport effects [J]. AIChE Journal, 1981, 27(2):247-254.
- [8] Bhatia S K, Perlmutter D D. The effect of pore structure on fluid-solid reactions: application to the SO_2 -lime reaction [J]. AIChE Journal, 1981, 27(2):226-234.
- [9] Cerny J. Structural dependence of CH bond absorptivities and consequences for FT-IR analysis of coal [J]. Fuel, 1996, 75(11):1301-1306.
- [10] Ibarra J V, Bonet A J, Moliner R. Release of volatile sulfur compounds during low temperature pyrolysis of coal [J]. Fuel, 1994, 73(6):933-939.
- [11] Machnikowska H, Krzton A, Machnikowski J. The characterization of coal macerals by diffuse reflectance infrared spectroscopy [J]. Fuel, 2002, 81(2):245-252.
- [12] 常海洲,曾凡桂,李文英,等. 西北地区侏罗纪煤显微组分结构的 Micro-FTIR 研究[J]. 光谱学与光谱分析,2008(7):1535-1538.
- [13] 翁成敏,潘志贵. 峰峰煤田煤的 X 射线衍射分析[J]. 地球科学,1981(1):214-221.
- [14] 秦勇. 中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演化[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,1994.
- [15] 姜波,秦勇,金法礼,等. 高温高压实验变形煤 XRD 结构演化[J]. 煤炭学报,1998,23(4):188-193.
- [16] 李美芬,曾凡桂,齐福辉,等. 不同煤级煤的 Raman 光谱特征及与 XRD 结构参数的关系[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(9):2446-2449.