文章编号:0253-9993(2011)09-1528-05

低阶煤低温热反应特性的原位红外研究

辛海会 汪德明 许 涛 仲晓星

(中国矿业大学 安全工程学院 江苏 徐州 221116)

摘 要:采用原位傅里叶红外光谱法实时测试了3种不同低阶煤的低温热反应过程,对光谱数据进 行了峰面积曲线拟合处理,定量分析了低阶煤中各主要官能团的变化规律,研究了低阶煤整体活性 的变化特性,进而分析了干燥温度对低阶煤干燥影响的微观机理。结果表明,在热的作用下,低阶 煤自身进行了活跃的化学反应,甲基亚甲基先减少后增加;含氧官能团变化复杂,羟基逐渐减少,羧 基由平稳到逐渐减少过渡,羰基先减少后增加;低阶煤自身活性也发生了较大的变化,主要活性官 能团总量以及活性官能团所占比例都逐渐减小;低阶煤低温干燥去除外在水分对煤性质的影响,主 要是热反应对低阶煤整体活性的影响,研究确定了40℃之前为最佳干燥温度。 关键词:低阶煤;原位;红外光谱;峰拟合;干燥温度

中图分类号:TD752.2 文献标志码:A

Thermal reaction characteristics of low rank coal at lowtemperature by in-situ infrared

XIN Hai-hui ,WANG De-ming ,XU Tao ZHONG Xiao-xing

(Faculty of Safety Engineering China University of Mining & Technology Xuzhou 221116 China)

Abstract: The thermal reaction process of three different low rank coal was tested by in situ Fourier transform infrared emission spectroscopy at low-temperature. Quantitatively analyzed the change of functional groups in coal and studied the activity variation characteristics of coal meanwhile analyzed the microscopic mechanism of effects that the drying temperature of coal had. The results demonstrate that coal itself produces the active chemical reaction in the thermal reaction methylene group is less after increased hydroxyl gradually decreases carboxyl reduces gradually after a period of smooth carbonyl also reduces after increased coal's own activity also undergoes great changes the total proportion of active functional groups active functional groups gradually decreases. It is sure that temperature below 40 $^{\circ}$ C is the most suitable temperature for drying.

Key words: low rank coal; in-situ; FTIR; peak fitting; drying temperature

低阶煤主要包括褐煤和低变质烟煤(长焰煤、不 黏煤、弱黏煤),含水量高达25%~65%^[1]。煤中水 分不仅对煤的燃烧,自燃倾向性的判别及煤自燃的机 理研究有很大影响^[2],而且在煤的储存运输中产生 了很多问题^[3]。因此研究水分干燥是煤化学领域的 重要课题。煤的外在水分干燥的过程中,主要是煤中 热反应导致了煤的活性和性质的变化,目前对有关煤 中水分干燥的动力学性质已有系统性的研究^[4-6],而 煤的低温热反应特性和水分干燥温度对煤活性影响 的微观机理国内外相关研究较少。本文采用原位漫 反射红外光谱(DRIFT)技术^[7-12],结合光谱拟合 法^[12-15]研究分析了煤中各主要官能团的变化规律, 以及煤整体活性的变化特性,揭示了低阶煤水分干燥 温度对煤活性影响的微观机理,最终确定了低阶煤最 佳的低温干燥温度,为低阶煤的水分干燥提供了可靠 依据。

收稿日期:2011-01-07 责任编辑:毕永华

基金项目:国家专项基金资助项目(50927403);江苏省创新攀登计划资助项目(BK2009004);国家青年科学基金资助项目(51004105) 作者简介:辛海会(1988—),男,山东济宁人,硕士研究生。E – mail:xinxhh@126.com

1 样品与实验

1.1 煤样

对北皂褐煤、大佛寺不黏煤和义马长焰煤3种低 阶煤进行研究 其工业分析和元素分析见表1。煤样 磨至 100 目以下并在真空干燥箱中 30 ℃干燥 24 h。

1.2 原位 FTIR 实验

原位漫反射红外光谱分析技术是基于漫反射红 外测试分析的实时监测技术。漫反射技术是测试被

					•			
	工业分析/%				发热量 $Q_{\text{net ad}}$ /	元素分析/%		真密度 ρ /
	$M_{\rm ad}$	$A_{\rm ad}$	$V_{\rm ad}$	$\mathrm{FC}_{\mathrm{ad}}$	(kJ • g ⁻¹)	\mathbf{H}_{ad}	\mathbf{S}_{td}	(g • cm ⁻³)
北皂褐煤	19.13	13. 32	31.30	36.26	23.78	4.49	0.66	1. 54
义马长焰煤	12.15	6.82	33.67	47.36	29.00	4.79	0.14	1.51
大佛寺不黏煤	6.19	6.83	26.04	60.94	31.13	4.78	0.88	1.32

表1 煤样的工业分析与元素分析

Tabla 1	Inductry	analycic	and	alamontal	analycic	of	the	low	rank	coal
I abic I	muusuv	anai y 515	anu	CICILICIICAI	anaiysis	UI.	unc	10 1	Iann	CUai

样品吸收所衰减了的反射光 将它与相同条件下测的 碱金属卤化物(如 KBr 和 KCl) 粉末的漫反射光谱相 比 就能得到一个类似于通常透射光谱的反射光谱。 通过对样品的原位漫反射红外光谱分析能够得到测 定时间内样品的连续变化谱图。

煤样的采取、封存及其制备需按照煤层煤样采取 方法(GB482-1995)、商品煤样采取方法(GB475-1996)、煤岩样品采取方法(GB/T19222-2003)和煤 样制备国家标准(GB474-1996)的要求进行、煤样 采出后用密封瓶密封好。实验前、将煤样放入真空干 燥箱中在常温下干燥24h。

将原来干燥好的煤粉放到玛瑙钵里研磨 20 min, 将研磨好的细煤装入原位反应池中,采用温控仪进行 程序升温,用 NCOLET 6700 傅里叶变换红外光谱仪 进行温度对煤活性官能团影响的原位反应分析。光 谱扫描波数范围为 650 ~ 4 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹ 样品扫描次数为 64 次,实验需先进行 KBr 背 景基矢采集,在通氮气程序升温的条件下对 3 种煤样 进行热解过程的原位红外测试。并采用曲线拟合对 结果进行红外光谱处理。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

通过原位红外光谱测试,得到了所测煤样低温 70 ℃之前的原位红外三维谱图(图1),通过对煤中 主要活性官能团的整体变化趋势分析,得到各活性官 能团变化的特征温度点为:甲基亚甲基选取 30、50、 70 ℃;羰基选取 30、60、70 ℃;羟基选取 30、40、50、 70 ℃;芳烃 – CH 选取 30、50、70 ℃;羧基选取 30、40、 70 ℃。因此从各煤样的三维连续测试谱图上截取温 度为 30、40、50、60、70 ℃ 的红外谱图(图2)。

为使其相互干扰的谱带得到分离,以其二阶导数 光谱和退卷积光谱作引导,用峰拟合程序对所得光谱 进行了处理。根据前人研究^[12,15-16]主要对活性官能 团甲基亚甲基、羟基、羧基和羰基进行了峰面积的曲 线拟合处理(表2)。

图 3 为北皂褐煤 2 000 ~4 000 cm⁻¹光谱段的原 红外标峰谱图及其傅里叶退卷积光谱和二阶导数光 谱。图 4 为对原谱 2 000 ~4 000 cm⁻¹光谱段进行拟 合操作的结果。







图 2 各温度下的煤样原位红外谱图

Fig. 2 In-situ infrared spectra coal samples at the different temperatures

表 2 活性官能团各温度点拟合峰面积分布

Table 2 Peak area of the functional	groups at different	temperature
---	---------------------	-------------

样品	CH3和—CH2—	芳烃—CH	OH 基	C = 0	—соон	活性官能团总和	官能团总和	温度/℃
北皂/cm ⁻¹	1 127.56	125.69	1 149. 51	284. 13	241. 58	2 928.46	5 774.01	70
	902.23	120.02	1 334.45	187.81	310.81	2 855. 32	4 857.78	60
	845.10	106.67	1 371.16	220. 32	271.16	2 814. 41	4 776.35	50
	938.94	136.06	1 448.89	280. 63	246. 15	3 050, 67	5 282.57	40
	884.73	126.81	1 455.23	288. 57	279.66	3 035.01	4 860. 29	30
大佛寺/cm ⁻¹	795.93	116.71	1 475.90	263. 18	307.31	2 959.02	4 905.11	70
	821.44	126.16	1 570.08	301.35	161. 32	2 980. 36	4 799.04	60
	609.42	133.86	1 604. 17	312. 71	286. 86	2 947.03	4 743.86	50
	773.00	117.38	1 729.52	164. 68	323.80	3 108.38	4 688.57	40
	774.03	140.26	1 630, 11	268.92	329. 14	3 142.46	4 829.06	30
义马/cm ⁻¹	1 665.64	168.15	2 285.19	104. 64	500. 44	4 724.05	8 856.93	70
	1 555.65	176.40	2 344. 13	269. 20	499.35	4 844.72	8 422.35	60
	1 431.91	253.47	2 348.31	208.55	748.74	4 990. 98	8 022.31	50
	1 494.20	268.49	2 462. 69	227.23	727.78	5 180.38	7 857.61	40
	1 570. 41	229.05	2 358.11	302.67	738.38	5 198.62	7 865.90	30







2.2 煤中活性官能团在低温热反应过程中的变化规 律

表 2 给出了 3 种低阶煤中主要活性官能团 CH₃ 和—CH₂— ,芳烃—CH ,OH 基 ,C = 0 ,—COOH 以及 活性官能团总和在各温度点的曲线拟合峰面积值 ,对 同一煤样 ,实验条件不变 ,各温度点处活性官能团的 总和大小反映了煤自身的反应活性。如图 5 所示 ,3







resolved into its component bands(2 000 to 4 000 cm⁻¹) 种低阶煤的甲基亚甲基官能团从 30 ℃到 70 ℃ ,随温 度的增加先减少后增加 ,最小值在 50 ℃。主要原因 是在 50 ℃以后甲基亚甲基活性开始激活 ,导致甲基 亚甲基的量开始增加。由于羰基、羟基和羧基对低阶 煤的亲水性有重要影响^[8],以及含氧官能团相互之 间的复杂转化作用使得含氧官能团的变化复杂 ,羟基 的量主要呈逐渐减少的趋势,羧基从 30 ℃到 50 ℃变 化比较平稳,之后开始下降,羰基从开始就是逐渐减 少,北皂煤在 60 ℃、大佛寺煤在 40 ℃、义马煤在 50 ℃时达到最低,之后逐渐上升。

通过对活性官能团总量的变化影响可知 3 种煤 样活性官能团总量都在 40 ℃ 时开始下降,证明在 40 ℃以后煤样的活性开始有所降低,此时温度开始 对煤样造成影响。同时活性官能团占煤中官能团的 比例也显示北皂煤活性官能团所占比例在30 ℃时开 始下降 40~50 ℃之间量比较稳定,大佛寺煤和义马 煤都在40 ℃以后开始逐渐下降。这也证明了煤样活 性在40 ℃以后基本都出现了不同程度的降低。



Fig. 5 Changes of active functional groups with temperature

2.3 低阶煤的干燥温度分析

通过上述分析,干燥温度的不同肯定影响着低阶 煤的活性,进而对煤的低温氧化自燃机理及相关研究 产生重要影响,对北皂褐煤、大佛寺不黏煤以及义马 长焰煤3种低阶煤研究发现,各官能团受温度影响的 转折点均在40℃之前,低阶煤中活性官能团总量以 及所占总官能团量的比例反映了煤整体的活性,其开 始降低转折点都在40℃之前,因此干燥温度应小于 等于40℃,这是对低阶煤的活性影响最小的干燥温 度。

3 结 论

研究表明,在热的作用下,低阶煤自身进行了活 跃的化学反应,甲基亚甲基先减少后增加,最小值为 50℃;含氧官能团变化复杂,羟基逐渐减少,羧基从 50℃之后由平稳逐渐过渡到减少,羰基先减少后增 加;低阶煤自身活性也发生了较大的变化,主要活性 官能团总量以及活性官能团所占比例都逐渐减小,低 阶煤活性在40℃以后基本都出现了不同程度的降 低。 低阶煤低温干燥去除外在水分,主要是热反应对 低阶煤整体活性产生的影响。各官能团受温度影响 的转折点均在 40 ℃之前,低阶煤中活性官能团总量 以及所占总官能团量的比例反映了低阶煤整体的活 性,其开始降低转折点都在 40 ℃之前,因此研究确定 了 40 ℃之前为最佳干燥温度。

参考文献:

- Li Xianchun Song Hui Wang Qi. Experimental study on drying and moisture re-adsorption kinetics of an indongesian low rank coal[J]. Journal of Environmental Scienses 2009(S):127-130.
- [2] Kurose R ,Tsuji H ,Makino H. Effects of moisture in coal on pulverized coal combustion characteristics [J]. Fuel ,2001 ,80: 1 457 – 1 465.
- [3] Yucel Kadiog Lu ,Murat Varamaz. The effect of moisture content and air-drying on spontaneous combustion characteristics of two Turkish lignites [J]. Fuel 2003 &2:1 685 - 1 693.
- [4] Beamish T B B ,Garth R Hamilton. Effect of moisture content on the R70 self-heating rate of Callide coal [J]. International Journal of Coal Geology 2005 64: 133 – 138.
- [5] Ismael Prieto-Fernandez Juan-Carlos Luengo-Garcia ,Manuela Alonso. Determination of moisture in coal ,in the case of discontinuous

transport , using condensers [J]. Fuel Processing Technology , 2002 , 75: 129 – 140.

- [6] Berkowitz N. Atmospheric oxidation of coal [A]. Klein R. Sample Selection Aging and Reactivity of Coal [C]. New York: Wiley ,1989: 902-925.
- [7] Feng J ,Li W Y ,Xie K C. Thermal decomposition behaviors of lignite by pyrolysis-FTIR[J]. Energy Sources Part A-Recovery Util. Environ. Eff. 2006 28:167 – 175.
- [8] Li J ,Feng J ,Li W Y ,et al. Effect of hydrogen bond on coal extraction by in-situ vacuum FTIR [J]. Energy Sources Part A-Recovery Util. Environ. Eff. 2009 31:1 660 - 1 665.
- [9] Wang Z Q ,Bai Z Q ,Li W ,et al. The pyridine vapor adsorption behavior and its influence on suppressing low-temperature cross-linking reactions during slow pyrolysis of lignite [J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis 2010 87:45 - 49.
- [10] Li D T Li W ,Chen H K ,et al. The adjustment of hydrogen bonds and its effect on pyrolysis property of coal [J]. Fuel Process. Technol. 2004 85:815-825.
- [11] 杨永良,李增华,尹文宣.易自燃煤漫反射红外光谱特征[J]. 煤炭学报 2007 32(7):729-733.

Yang Yongliang ,Li Zenghua ,Yin Wenxuan. Infrared diffuse reflectance spectral signature of spontaneous combustion coal [J]. Journal of China Coal Society 2007 32(7):729-733.

- [12] 董庆年 陈学艺 斯国强. 红外发射光谱法原位研究褐煤的低温 氧化过程[J]. 燃料化学学报, 1997 25(4):333-338.
 Dong Qingnian ,Chen Xueyi ,Jin Guoqiang. Study of lignite oxidation at low temperatures [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1997 25(4):333-338.
- [13] Satoru Murata ,Masahiro Hosokawa ,Koh Kidena ,et al. Analysis of oxygen-functional groups in brown coals [J]. Fuel Processing Technology 2000 67: 231 – 243.
- [14] Kenji Murakami ,Ryuhei Kondo ,Kiyoshi Fuda ,et al. Acidity distribution of carboxyl groups in Loy Yang brown coal: its analysis and the change by heat treatment [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2003 260: 176 – 183.
- [15] 张国枢,谢应明,顾建明.煤炭自燃微观结构变化的红外光谱分析[J].煤炭学报 2003 28(5):473-476.
 Zhang Guoshu, Xie Yingming, Gu Jianming. Infrared spectral analysis of microstructure change during the coal spontaneous oxidation
 [J]. Journal of China Coal Society 2003 28(5):473-476.
- [16] Rachel Walker , Maria Mastalerz. Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: controls on coking [J]. International Journal of Coal Geology 2004 58:181 – 191.

为提高本刊刊登论文的质量、禁止抄袭、伪造、剽窃、不当署名、一稿多投等学术不端行为在本刊的出现, 《煤炭学报》编辑部从2009-01-01正式启用"科技期刊学术不端文献检测系统"对投到本刊的论文进行检测,如发现存在以上现象的论文,编辑部将进行严肃处理。

重要启事

本刊编辑部