

DOI:10.11918/202005036

不同形态钠对伊敏褐煤碳黑生成特性的影响

董鹤鸣¹,甄 诚¹,杜 谦¹,李 顿¹,张 宇¹,冯冬冬¹,高建民¹,吴少华²

(1.哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院,哈尔滨 150001; 2.山西大学 环境工程系,太原 030006)

摘要:为揭示褐煤的碳黑生成特性与Na在煤衍生碳黑形成过程中的作用,采用电感耦合等离子体发射光谱仪、X射线光电子能谱仪和傅里叶变换红外吸收光谱仪研究分别搭载了空白、物理吸附态Na(ANa)与离子可交换态Na(INa)的酸洗伊敏褐煤在沉降炉中不同停留时间下热解所产生碳黑的产率、表面与整体化学特性。结果表明:在表面增长阶段,褐煤的碳黑产率增幅远超焦油产率降幅;当停留时间足够长时,碳黑产率有所降低,含氧官能团含量升高;搭载Na可以降低碳黑产率,但INa对碳黑的抑制作用比ANa强得多,且INa可以使热解气溶胶中醚与砜的含量升高。这些现象说明:在褐煤二次热解过程中,小分子芳香化合物、脂肪族物质与轻质气体也会通过表面增长提高碳黑产率。褐煤热解气中含氧物质可以在停留时间足够长时表现出对碳黑的氧化作用。INa可以保持与焦炭或挥发分之间有机结合状态,在一次热解过程减少初级焦油释放,在二次热解过程中促进挥发分与含氧物质结合;而ANa在一次热解过程中作用不明显。在二次热解过程中,气化的ANa与INa抑制碳黑形成的作用机制相同。

关键词:煤;热解;碳黑;钠;焦油;停留时间;化学结构

中图分类号:TK16

文献标志码:A

文章编号:0367-6234(2021)01-0037-09

Effects of different forms of sodium on the formation characteristics of Yimin lignite soot

DONG Heming¹, ZHEN Cheng¹, DU Qian¹, LI Dun¹, ZHANG Yu¹, FENG Dongdong¹, GAO Jianmin¹, WU Shaohua²

(1.School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2.Department of Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: To reveal the soot formation characteristics of lignite and the role of Na in coal-derived soot formation, inductively coupled plasma emission spectrometer, X-ray photoelectron spectroscopy, fourier transform infrared absorption spectrometer and other methods were used to study the yield, surface and overall chemical properties of soot produced by the pyrolysis of acid-washed Yimin lignite loaded with blank, physically adsorbed Na (ANa) and ion-exchangeable Na (INa) under different residence time in a drop-tube reactor. The results show that during the surface growth stage of lignite derived soot, the increase of soot yield is far more than the decrease of tar yield. When the residence time is long enough, soot yield decreases and oxygen-containing functional groups content increases. Loading Na can reduce soot yield, but INa has much stronger inhibitory effect on soot than ANa, and INa also can increase ether and sulfone content in pyrolysis aerosol. These phenomena indicate that during lignite secondary pyrolysis, small molecular aromatic compounds, aliphatic substances and light gases would also increase soot yield through surface growth. Oxygen-containing substances in lignite pyrolysis gas can exhibit oxidation of soot when the residence time is long enough. INa can maintain the organic binding state with char or volatiles, reduce primary tar release in primary pyrolysis, and promote the combination of volatiles and oxygen-containing substances in secondary pyrolysis. But ANa has no obvious effect in primary pyrolysis. In the second pyrolysis, gasified ANa and INa have the same mechanism of inhibiting soot formation.

Keywords: coal; pyrolysis; soot; sodium; tar; residence time; chemical construction

煤衍生碳黑由煤一次热解释放的焦油等前驱体经二次热解形成^[1]。碳黑具有极强的辐射换热能力,可以降低火焰区温度,从而影响燃煤污染物(如

NO_x)排放^[2];在煤一次热解过程中气化的金属向细颗粒物(PM_{2.5})的转化也受到碳黑形成的影响^[3-4]。很多研究者发现煤焦油是碳黑的主要前驱物质(二者产率之和在不同实验条件下保持稳定)^[5]。当前,以褐煤为代表的低阶劣质煤越来越广泛地应用到工业生产中。由于煤阶较低,褐煤或次烟煤挥发分中的含氧物质(H₂O、CO₂、OH等)含量比烟煤高得多,且挥发分脂肪性更高,焦油分子缩合

收稿日期:2020-05-11

基金项目:国家自然科学基金(51676059)

作者简介:董鹤鸣(1990—),男,博士研究生;

杜 谦(1973—),男,教授,博士生导师;

高建民(1977—),男,教授,博士生导师;

吴少华(1952—),男,教授,博士生导师

通信作者:杜 谦,duqian@hit.edu.cn

度低,也含有更多的轻质气体. Zeng 等^[6]在对不同煤热解释放焦油二次反应的研究中发现,低阶煤,甚至含氧量较高的高阶煤的碳黑与焦油生成特性与烟煤相差很大,二者产率之和不再恒定. 除煤阶外,煤中金属也会影响碳黑形成. 在烃类火焰^[7]、柴油机^[8]和生物质热解^[9]的研究中都发现金属可以改变碳黑的生成特性. 但有关煤衍生碳黑形成过程中金属作用的研究很少. Zhang 等^[10]发现,在煤热解气溶胶(主要为碳黑)中均匀分散着 Na、Ca 和 Fe 等金属且有机结合态金属含量很高,说明气化金属会进入煤衍生碳黑粒子内部. Hayashi 等^[11]进行了原煤与酸洗煤热解实验对比,发现酸洗煤的碳黑生成量大幅高于原煤. 碱金属在煤热解过程中易气化^[12]且反应活性强^[13],因此本文重点关注在褐煤衍生碳黑形成过程中碱金属(以 Na 为代表)的作用机制. Na 在煤中存在形式不同(物理吸附态、离子可交换态和黏土矿物质结合态)对热解的影响区别很大. 物理吸附态 Na(以 NaCl 为主)几乎不影响煤的一次热解^[14];但加入 NaCl 会使脱灰煤的碳黑产率显著降低^[15]. 离子可交换态 Na 与煤中酸性基团紧密结合,可以在煤释放挥发分过程中显著催化大分子自

由基发生裂解,使焦油释放量显著降低^[16]. 而黏土矿物质结合态的 Na 在煤中含量很低且化学性质稳定,一般忽略不计.

为了揭示褐煤的碳黑生成特性与 Na 在煤衍生碳黑形成过程中作用. 本文以酸洗褐煤与分别搭载了物理吸附态钠(ANa)与离子可交换态钠(INa)的酸洗煤为研究对象,在沉降炉反应器(DTR)中进行 3 种煤样不同停留时间条件下的热解实验,以获得相应气溶胶. 并通过二氯甲烷萃取、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、X 射线光电子能谱(XPS)与傅里叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)分别测量碳黑的产率、表面与整体化学结构等生成特性.

1 实验

1.1 煤样

本文的研究对象是伊敏褐煤. 原煤粉(简称 YMR)的粒径为 38~125 μm . 按 1 g : 16 mL 的比例将 YMR 与浓度为 5 mol/L 的 HCl 溶液混合,使 YMR 中水溶性盐类溶解,并通过 H^+ 置换 YMR 中的离子可交换态矿物,得到伊敏酸洗煤粉(简称 YMH). 酸洗前后煤样的工业与元素分析结果如表 1 所示.

表 1 YMR 与 YMH 的工业分析与元素分析

Tab.1 Proximate and ultimate analysis of YMR and YMH

煤样	工业分析(干燥基 质量分数)			元素分析(干燥基 质量分数)					
	V	FC	A	C	H	N	S	O ^a	
YMR	42.30	41.19	16.51	68.48	4.11	0.99	0.19	9.72	
YMH	42.70	44.84	12.46	67.89	4.26	0.96	0.18	14.25	

注:^a氧含量由差减法计算得到

本文通过 NaCl 水溶液浸渍实现 Na 在 YMH 上的物理吸附. 将氯化钠溶液与 YMH 的混合物加热蒸干,即可得到搭载了 ANa 的伊敏煤粉(简称 YMA). 离子可交换态 Na 则通过呈弱碱性醋酸钠(NaAc)水溶液浸泡的方式搭载. 按照 1 g : 10 mL 的比例将 YMH 与浓度为 0.2 mol/L 的 NaAc 水溶液混合,通过溶液中的 Na^+ 置换 YMH 中酸性官能团(如羧基)中的 H,即可得到搭载了 INa 的伊敏煤粉(简称 YMI). 表 2 为使用 ICP-OES 测量煤样的微波消解液得到的各煤样中主要金属元素含量.

表 2 各煤样中主要金属含量

Tab.2 Main metal contents of coal samples

煤样	干燥基 质量分数				
	Na	K	Ca	Mg	Fe
YMR	0.135 0	0.037 3	0.953 3	0.100 7	0.941 6
YMH	0.051 6	0.038 8	0.081 5	0.009 3	0.132 1
YMA	0.917 7	0.035 3	0.117 0	0.010 1	0.089 8
YMI	1.025 8	0.028 8	0.113 6	0.007 1	0.112 7

1.2 沉降炉系统

沉降炉实验系统如图 1 所示.

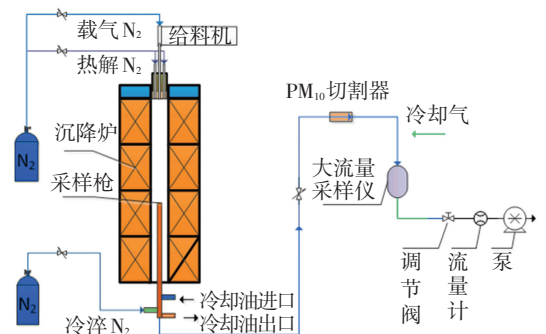


图 1 沉降炉反应器的系统示意

Fig.1 Schematic diagram of drop-tube reactor system

N_2 携带煤粉以 0.1 g/min 的速率从顶部进入 DTR 中心管. 载气 N_2 (1 L/min) 与热解 N_2 (9 L/min) 会形成核心-环形流动,均匀混合. DTR 中心刚玉管外分 4 段使用 12 根 U 型硅钼棒加热,煤粉热解温度为 1 250 $^{\circ}\text{C}$. 图 2 为炉膛中心轴线温度分布. 当测点距

炉膛顶部距离在 1.60 m 以下时, 中心管内温度分布较为均匀, 因此为收集不同停留时间下样品, 取样距离分别为 0.55、0.90、1.25、1.60 m. 热解气先经 PM₁₀ 切割器去除焦炭, 再与经冰水混合物冷却的 N₂ (8 L/min) 混合冷凝其中的焦油. 冷却后热解气中的气溶胶在大流量采样仪中被滤膜收集.

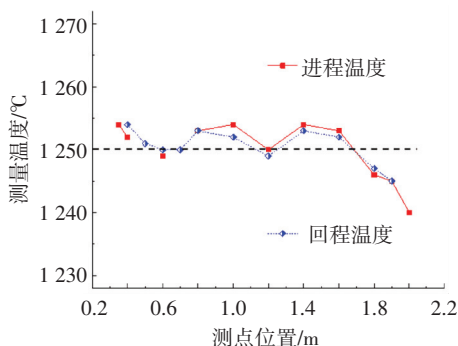


图 2 沉降炉中心轴线温度分布

Fig.2 Temperature distribution along central axis of drop-tube reactor

1.3 样品分析

本文通过二氯甲烷萃取测量大流量采样器收集气溶胶中焦油含量; 通过 ICP-OES 测量样品中 Na、Mg、Al、P、S、K、Ca 和 Fe 元素的含量, 再按氧化物折算 (YMA 热解气溶胶中 Na 按 NaCl 折算) 为灰分含量; 通过差减法计算碳黑含量. 碳黑与焦油产率 $Y_{\text{soot/tar}}$ 由式 (1) 计算得出:

$$Y_{\text{soot/tar}} = \frac{M \eta_{\text{soot/tar}}}{mt(1 - A_d)} \quad (1)$$

式中: M 为气溶胶收集量, t 为采样时间, $\eta_{\text{soot/tar}}$ 为碳黑/焦油的质量分数, m 为给煤速率, A_d 为煤中灰分质量分数. 二氯甲烷萃取与 ICP-OES 测试采用来自

同一张滤膜上均匀混合后的样品.

本文使用 XPS 与 FTIR 分析碳黑/焦油的化学特性. XPS 分析仪以 20 eV 通道能量进行 C1s 与 O1s 高分辨扫描谱以获得表面 C、O 的化学状态信息. FTIR 测试对样品质量分数 0.1% 的 KBr 压片进行 32 次扫描, 获得 400~4 000 cm^{-1} 范围内, 分辨率为 4 cm^{-1} 的 IR 光谱. 为保证样品化学特性一致, XPS 与 FTIR 测试采用来自同一张滤膜上均匀混合后的样品. 每个样品都进行了 2~3 次重复实验, 最终谱图为相似度高的两个谱图的平均.

2 结 果

2.1 元素组成

本节使用 CHN 元素分析仪测量气溶胶样品中 C、H 和 N 元素含量, 再结合 ICP-OES 测得的样品内主要元素 (Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、P、S) 的氧化物/氯化物含量, 即可得到图 3 所示的 3 个煤样 (YMH、YMA 与 YMI) 在 1 250 °C、不同停留时间条件下热解所产生气溶胶的元素组成分布 (各堆栈柱图中不足 100% 的空白部分主要为有机结合态的 O). 如图 3 所示, 3 个系列热解气溶胶中 Na 元素含量按照 $YMH < YMI < YMA$ 的顺序排列, 证明在煤热解过程中, ANa 比 INa 更容易发生气态. 此外, 随停留时间增加, YMH 所产生的热解气溶胶中有机结合态的氧含量增加, 尤其取样距离由 1.25 m 增加至 1.60 m 时, 有机结合态氧含量明显升高, 热解气溶胶中的碳黑/焦油与热解气中含氧物质间的反应极大地增强了. 而 YMI 与 YMA 两种承载 Na 的煤所产生热解气溶胶中有机结合态 O 含量的变化规律正相反, 随停留时间增加, 有机 O 含量不升反降.

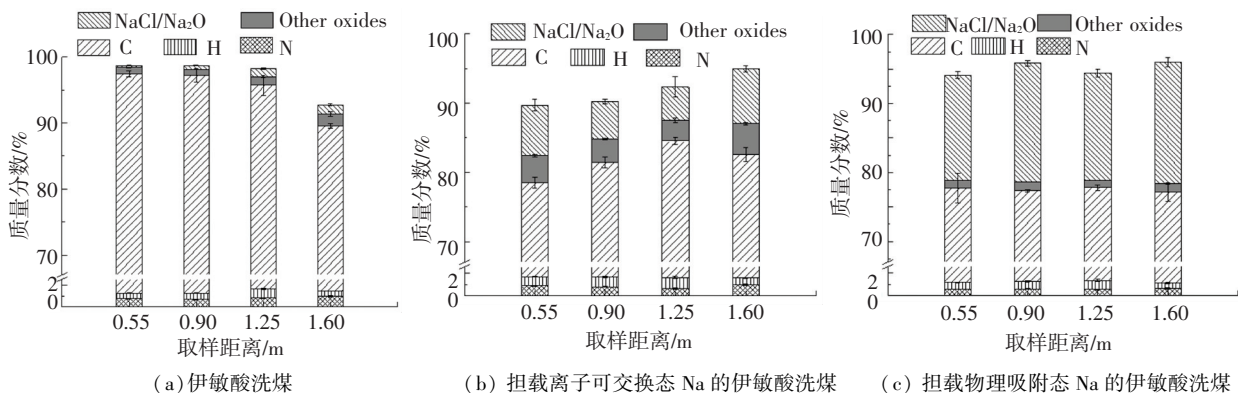


图 3 在各停留时间条件下 3 个煤样产生热解气溶胶的元素组成

Fig.3 Elemental composition of pyrolysis aerosol generated by three coal samples at different residence times

2.2 产率

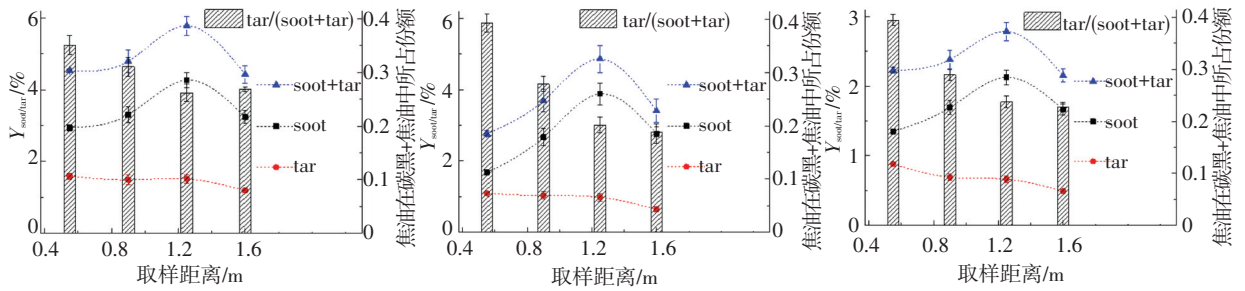
不同停留时间 3 种煤样 YMH、YMA 与 YMI 的碳黑及焦油产率见图 4. 由图 4 可知, 随反应时间延长, 3 个煤样的碳黑产率先增后减, 在取样距离为 1.25 m 时达

到最大值; 而焦油产率一直呈下降趋势, 且焦油在碳黑+焦油中占比也基本呈下降趋势, 说明转化为碳黑是这些煤焦油消耗的主要途径; 碳黑+焦油的产率随停留时间增加的变化趋势与碳黑基本相同. 图 4 中大多数停

留时间条件下,3 个煤样碳黑与焦油产率 Y 由大到小排列顺序为: $Y_{YMH} > Y_{YMA} > Y_{YMI}$, 说明两种形式的 Na 都可抑制碳黑形成. YMA 与 YMI 中 Na 含量都在 1% 左右, 但 YMI 的碳黑与焦油产率低得多, 表明 INa 对煤衍生碳黑的抑制作用更强. INa 与煤中羧基等酸性官能团之间的化学结合更为牢固, 更难被高温破坏. 这种有机结合也使得 Na 可以吸附自由基碎片(挥发分前体)使其滞留在煤颗粒内部, 或催化自由基碎片裂解, 使煤一次热解释放的初级焦油大量减少^[17].

在二次热解早期阶段, 挥发分中的重质煤焦油

向碳黑的转化速率极快, 可以迅速聚合形成核心并通过表面增长与碰撞聚并快速长大; 而剩余的煤焦油的相对分子质量较低且脂肪性强, 碳黑化过程较慢, 主要随停留时间增加而逐渐转化为碳黑; 此外, 热解气中还存在乙烯、乙炔等轻质气体可以通过加成反应转化为碳黑^[18]. 因此图 4 中 0.55→0.90 m 与 0.90→1.25 m 过程中碳黑产率的增长幅度比焦油产率的下降幅度高得多. 而在 1.25→1.60 m 过程中, 碳黑与焦油产率均降低, 这主要是由于碳黑/焦油被热解气中的含氧物质所氧化.



(a) 伊敏酸洗煤 (b) 负载物理吸附态 Na 的伊敏酸洗煤 (c) 负载离子可交换态 Na 的伊敏酸洗煤

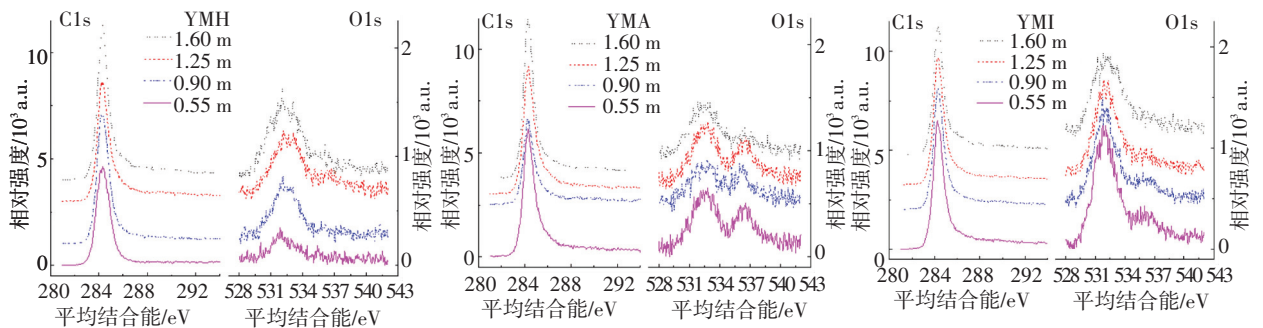
图 4 各煤样在不同停留时间时碳黑与焦油产率以及焦油在碳黑+焦油中所占份额

Fig.4 Soot and tar yields of coal samples at different residence times and the proportion of tar in soot + tar

2.3 XPS

图 5 为 YMH、YMA 与 YMI 在不同停留时间下所产生碳黑表面的 C1s (各图左侧) 与 O1s (各图右侧) 高分辨扫描谱. 3 个煤样所产生气溶胶样品的 C1s 谱形状类似, SP^2 杂化碳衍生峰极为明显; O1s 谱都在 532~533 eV 范围内出现峰值, 但 YMA 热解

气溶胶的 O1s 谱还在 536 eV 处存在由表面吸附 O_2 所产生的峰^[19]. 本节采用曲线拟合的方式进一步分析各样品的 C1s 与 O1s 谱^[19-21], 各拟合峰所属的 C/O 原子的化学状态与电子结合能见表 3. 表面吸附 O_2 拟合峰在计算表征 O 化学状态参数时被扣除.



(a) 伊敏酸洗煤 (b) 负载物理吸附态 Na 的伊敏酸洗煤 (c) 负载离子可交换态 Na 的伊敏酸洗煤

图 5 XPS 在不同温度下测得的 3 种煤样在不同停留时间时 C1s 与 O1s 的高分辨扫描谱

Fig.5 XPS C1s (left) and O1s (right) spectra of three coal samples at different residence times

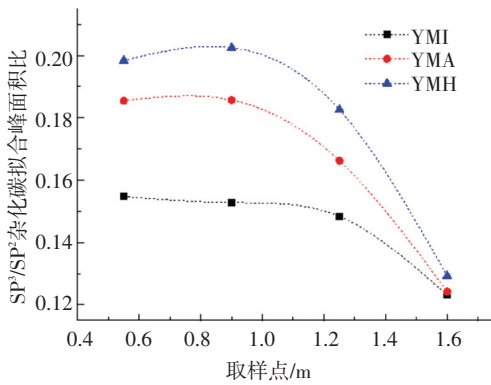
表 3 XPS 测得的 C1s/O1s 谱图中不同化学状态 C/O 原子的电子结合能

Tab.3 Electron binding energy of C/O atoms in different chemical states in C1s/O1s spectra measured by XPS eV

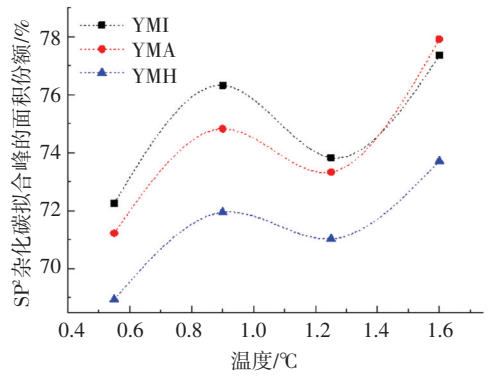
C1s				O1s					
SP ²	SP ³	C—O	C=O	O ²⁻	Conjugated C=O	C=O	C—O	C—OH	O ₂
284.3	285.0	286.2	288.0	530.0	531.2	532.2	533.2	534.8	536.4
±0.02	±0.12	±0.20	±0.20	±0.22	±0.18	±0.14	±0.13	±0.26	±0.21

图 6(a)为碳黑表面 C1s 谱中 SP³杂化碳拟合峰与 SP²杂化碳拟合峰面积之比。SP³杂化碳主要来自碳黑中脂肪族侧链和焦油中的脂肪族化合物,而 SP²杂化碳则主要是碳黑内部类石墨片层中的六元环和焦油中的芳香环。碱金属常用于催化焦油裂解^[22],由于脂肪族物质更容易发生裂解,YMI 与 YMA 所产生碳黑表面的 SP³/SP²数值低于 YMH。3 个煤样热解气溶胶表面的 SP³/SP²数值在 0.55、0.90 m 两处相差不大,但之后下降明显。这一结果与 2.2 节中碳黑产率变化相对应,是热解气中的含氧物质在 1.25、1.60 m 两处表现出了对碳黑/焦油的氧化作用,且脂肪族物质更容易被氧化造成的。由

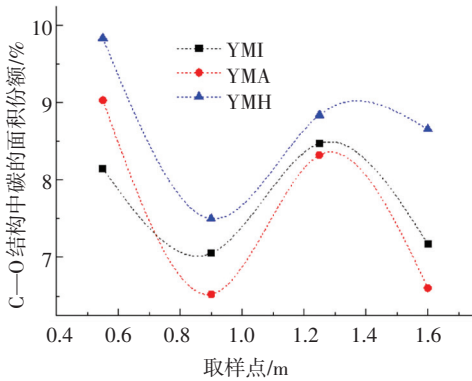
图 6(b)、(c)和(d)可知,SP²拟合峰面积占比随停留时间增加呈“N”形变化趋势,而 C—O 与 C=O 两种结构中碳的拟合峰面积份额随停留时间延长所发生的变化趋势与其恰好相反,呈倒“N”形。YMH 碳黑表面两种含氧有机结构的拟合峰面积份额更高,是由于在碳黑生长的最后阶段热解气中的 Na 附着于碳黑表面与含氧官能团发生反应形成含 Na 的氧化物或盐类,造成 C—O 与 C=O 结构中有机 O 转化为无机 O。在碳黑形成过程中也存在游离到碳黑表面的 Na 争夺有机结合态氧的现象,导致图 3 (b)、(c)中,随停留时间增加,差减法得到的有机氧份额逐渐减少。



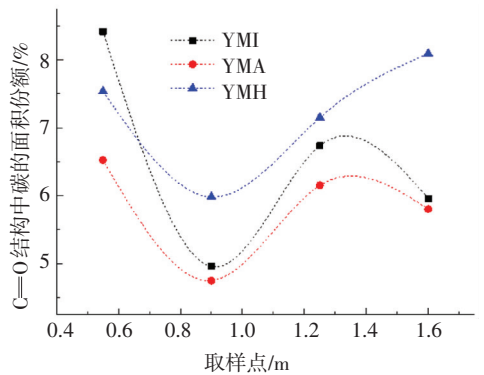
(a) SP³与 SP²杂化碳拟合峰面积比



(b) SP²杂化碳拟合峰的面积份额



(c) C—O 结构中碳的面积份额



(d) C=O 结构中碳的面积份额

图 6 由 XPS C1s 谱图拟合结果计算得到的碳黑表面 C 的化学键组成

Fig.6 Chemical bond composition of C on soot surface calculated from fitting result of XPS C1s spectra

图 7 为碳黑表面不同化学状态氧的拟合峰面积在 O1s 谱中份额。随停留时间增加,C—O 中 O 的拟合峰面积份额先升后降,最大值在 0.90 m 处;而 C=O 中 O 的拟合峰面积份额先降后升,最小值也在 0.90 m 处。Parent 等^[23]发现含氧物质与碳黑之间反应增强,伴随着羰基相对含量增加。这是由于含氧物质对碳黑的氧化分为结合(形成 C—O 结构)、

脱氢(C—O 转化为 C=O)和释放(CO、CO₂)3 步,因此氧化反应增强会造成 C—O 结构份额降低与 C=O 结构份额升高。图 8 为 3 种煤在不同停留时间条件下产生碳黑表面 C=O 与 C—O 中 O 的拟合峰面积之比。由图 8 可知,在取样距离由 0.90→1.25 m 与由 1.25→1.60 m 两个过程中,C=O/C—O 拟合峰面积之比的数值增加,与 SP³/SP²拟合峰面

积之比数值降低相对应。

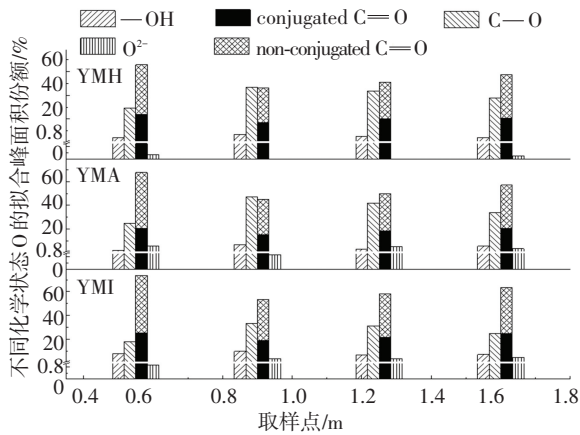


图 7 由 XPS O1s 谱的拟合结果计算得到的碳黑表面处于各化学状态 O 的面积份额

Fig.7 Area proportion of O in different chemical states on soot surface calculated from fitting result of XPS O1s spectra

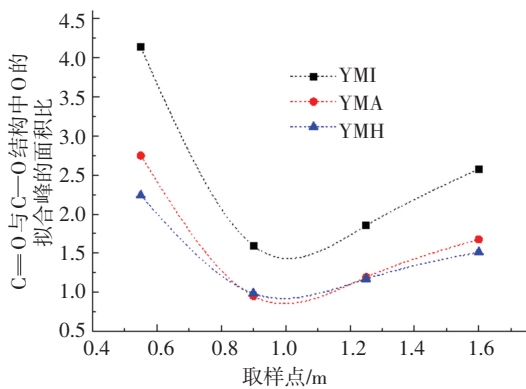


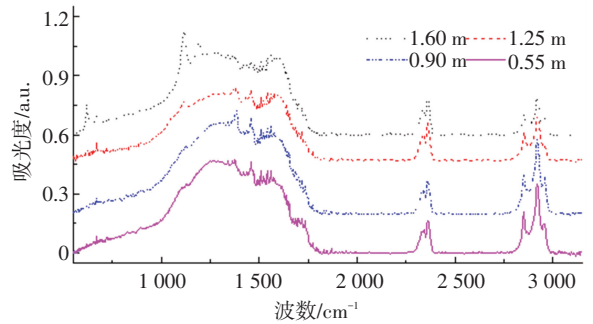
图 8 C=O 结构中 O 的拟合峰与 C-O 结构中 O 的拟合峰之间的面积比

Fig.8 Area ratio between fitting peak of O in C=O structure and fitting peak of O in C-O structure

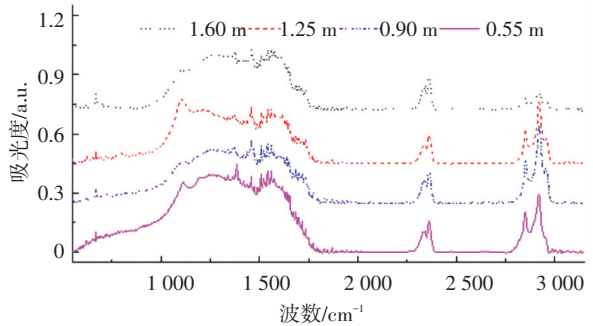
2.4 FTIR

图 9 为各热解气溶胶样品基线校正后的 FTIR 光谱。3 个煤样 IR 谱图形状的主要差异来自 620 cm^{-1} (I')与 $1\ 185\text{ cm}^{-1}$ (I'')两处分别由砷类结构变角振动与伸缩振动产生的吸收峰^[24],和 $1\ 115\text{ cm}^{-1}$ (II)处由醚类结构伸缩振动产生的吸收峰^[25]。在 1.25 m 之前, YMH 气溶胶的 IR 谱图与 YMA 相似, I 型 (I' 与 I'')与 II 号峰不明显;但在 1.60 m 处 YMH 气溶胶的 IR 谱图与 YMI 相似,出现了明显的 I 型与 II 号峰。在热解过程中,部分 INa 可以保持有机结合态气化,促进碳黑/焦油与含氧物质 (OH 、 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 等)结合^[9],增加气溶胶中砷与醚含量。而在取样距离为 1.60 m 时,含氧物质作用增强,使 YMH 气溶胶中砷与醚含量增加,但 YMA 热解气中 Cl 抑制了砷与醚形成。碳黑表面掺杂的 S

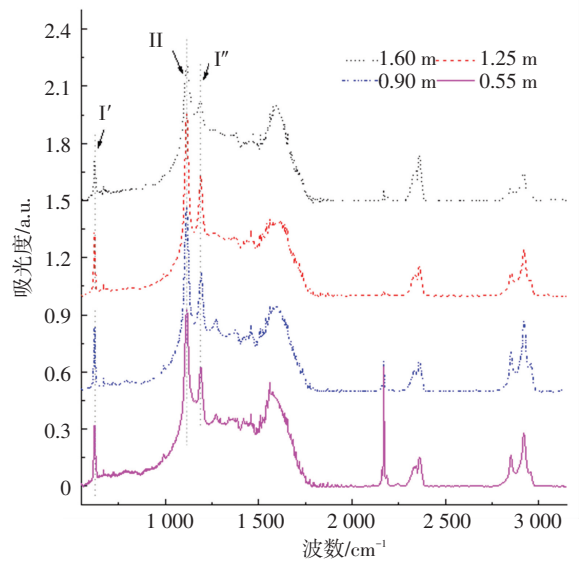
(如砷)可以降低其对 O_2 的吸附能力^[26],导致在 YMH 与 YMI 两个系列碳黑的 O1s 谱中表面吸附 O_2 衍生峰并不明显。



(a) 伊敏酸洗煤



(b) 负载物理吸附态 Na 的伊敏酸洗煤



(c) 负载离子可交换态 Na 的伊敏酸洗煤

图 9 在各停留时间 3 个煤样产生热解气溶胶的 IR 谱图对比

Fig.9 IR spectra of pyrolysis aerosol generated by three coal samples at different residence times

对 IR 谱图曲线进行拟合,分析样品化学结构。拟合过程中出现的拟合峰位置与对应的结构汇总于表 4。3 种煤热解气溶胶的化学结构特性可通过由式 (2) ~ (7) 计算得出的参数表征。

表 4 曲线拟合过程中出现的拟合峰与其归属

Tab. 4 Fitting peaks appearing during curve fitting and corresponding attributions

序号	峰位/cm ⁻¹	归属
1	2949-2957	CH ₃ 反对称伸缩振动
2	2917-2922	烷烃中 CH ₂ 反对称伸缩振动
3	2890-2906	烷烃中 CH 伸缩振动
4	2865-2875	CH ₃ 对称伸缩振动
5	2844-2853	烷烃中 CH ₂ 对称伸缩振动
6	1768-1783	酚酯中 C=O 伸缩振动
7	1724-1742	共轭酯中 C=O 伸缩振动
8	1695-1713	羧酸中 C=O 伸缩振动
9	1668-1686	C=O 伸缩振动
10	1637-1655	高度共轭的 C=O(如醌类)伸缩振动
11	1593-1613	芳香环中 C=C 伸缩振动
12	1567-1587	芳香环中 C=C 伸缩振动/羧酸盐中 COO ⁻ 反对称伸缩振动
13	1535-1553	伸缩振动
14	1492-1510	芳香环中 C=C 伸缩振动
15	1451-1463	CH ₃ , CH ₂ 不对称变角振动
16	1425-1440	芳香环中 C=C 伸缩振动
17	1395-1414	羧酸盐中 COO ⁻ 对称伸缩振动
18	1374-1385	芳香环上 CH ₃ -Ar 对称变角振动
19	1340-1360	CH ₂ -C=O 对称变角振动
20	1300-1320	羧酸中 C-OH 伸缩振动
21	1283-1294	环醚中 C-O-C 反对称伸缩振动
22	1243-1261	酚类中 C-OH 伸缩振动
23	1219-1234	芳香醚中 C-O-C 反对称伸缩振动
24	1178-1197	砜类结构反对称伸缩振动
25	1141-1162	酚/醚中 C-O 伸缩振动
26	1110-1124	醚类中 C-O 伸缩振动
27	1081-1102	仲醇中 C-O 伸缩振动
28	1040-1055	烷基醚
29	1010-1025	芳香结构中=C-H 面内弯曲振动
30	990-1009	芳香结构中=C-H 面内弯曲振动
31	964-976	亚硫酸盐中 S-OH 伸缩振动
32	935-951	羧酸中 C-O-H 面外弯曲振动
33	907-928	硫酸二氢盐中 P-(OH) ₂ 对称伸缩振动
34	874-894	只有孤立氢的芳香环上=C-H 面外弯曲振动
35	849-865	只有孤立氢的芳香环上=C-H 面外弯曲振动
36	837-845	存在两个相邻氢的芳香环上=C-H 面外弯曲振动
37	815-832	存在两个相邻氢的芳香环上=C-H 面外弯曲振动
38	772-790	存在 3 个相邻氢的芳香环上=C-H 面外弯曲振动
39	737-750	存在 4 个相邻氢的芳香环上=C-H 面外弯曲振动
40	716-725	烷烃中 (CH ₂) _n (n ≥ 4) 面内摇摆振动
41	680-697	存在 5 个相邻氢的芳香环上=C-H 面外弯曲振动
42	650-670	羧酸盐中 COO ⁻ 变角振动
43	616-628	砜类结构变角振动
44	580-600	羧酸盐中 COO ⁻ 扭曲振动

表征脂肪族物质结构参数:

$$I_1 = A_{\text{ALH}}/A_{\text{TA}} = A_{1-5}/A_{1-44}, \quad (2)$$

$$R_1 = A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3} = A_2/A_1; \quad (3)$$

表征芳香族物质结构参数:

$$I_2 = A_{\text{ARC}}/A_{\text{TA}} = A_{11,14,16}/A_{1-44}, \quad (4)$$

$$R_2 = A_{\text{ARRH}}/A_{\text{ARC}} = A_{34-39,41}/A_{11,14,16}; \quad (5)$$

表征含氧官能团变化参数:

$$I_3 = A_{\text{C-O}}/A_{\text{TA}} = A_{21-23,25-28}/A_{1-44}, \quad (6)$$

$$I_4 = A_{\text{C=O}}/A_{\text{TA}} = A_{6-10}/A_{1-44}. \quad (7)$$

式中 A 为拟合峰面积.

I_1 可表征脂肪族物质在气溶胶中含量, 而 R_1 数值越大, 脂肪链的平均长度越长. 如图 10 左侧所示, 在 0.55→0.90 m 过程中, 热解气中因高脂肪性煤焦油向碳黑转化增加了碳黑中脂肪族侧链含量, 造成 I_1 升高; 而在 0.90 m 之后, 由于含氧物质氧化, 脂肪族物质在样品中所占份额逐渐降低, 显示出与图 7 (a) 中 SP³/SP² 相同的变化趋势. 由于脂肪族物质的稳定性随链长增加而下降, 在图 10 右侧, 碳黑/焦油内部的脂肪族物质平均链长 (R_1 值) 随停留时间增加而变小, 化学性质趋于稳定^[5]. 在图 10 右侧, YMH 气溶胶的 R_1 值一般高于 YMA 与 YMI, 说明热解气中的 Na 可以催化脂肪族物质发生裂解, 导致脂肪链平均长度变小.

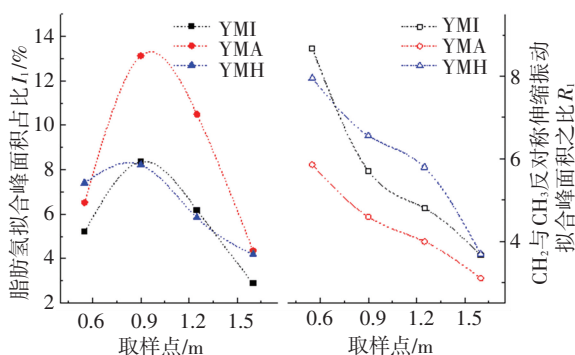


图 10 不同停留时间 3 种煤样产生热解气溶胶中脂肪族结构参数 (I_1 和 R_1)

Fig.10 Aliphatic structure parameters (I_1 and R_1) of pyrolysis aerosol generated by three coal samples at different residence times

I_2 可在一定程度上表征六元环/芳香环在碳黑与焦油混合物中的含量. R_2 数值越大, 意味着芳香物质之间的缩合度越低或芳香环上被其他取代基所替代的 H 越少. 随反应时间增加, 碳黑中石墨片层尺寸越大且焦油中芳香族物质含量与缩合度越高^[5], 造成图 11 中 I_2 随停留时间延长而升高, 但 R_2 下降的现象. YMH 的 R_2 始终高于 YMA 与 YMI, 说明 Na 使得更多芳香环上的氢被取代. 由 Na 导致的取代基(羧化钠、酚钠等)会占据芳香环上反应位, 从而阻碍芳香族化合物之间的缩合反应, 抑制焦油的碳化进程^[27].

I_3 与 I_4 分别用于表征 C—O 结构与 C=O 结构在碳黑与焦油的混合物中的含量. 在图 12 中, 3 个煤样热解气溶胶样品的 I_3 (左侧) 与 I_4 (右侧) 值都随停留时间增加而先降后升, 最小值点一般在 0.90 m 处. I_3/I_4 与图 7 中 C—O/C=O 中碳的拟合峰面积份变化趋势相似, 再次证明了含氧物质对碳黑/焦油的氧化作用自 0.90 m 之后逐渐加强, 乃

至压制了表面增长反应,导致 1.25→1.60 m 过程中碳黑产率降低. 但 FTIR 与 XPS 分别测得的 YMH、YMI 和 YMA 有关 C—O 与 C=O 的化学结构参数的相对大小并不相同. 这是由于 FTIR 所测得的是样品整体的结构参数,对应碳黑整个生长过程中化学变化;而由 XPS 测得的仅仅是样品表面几层原子的结构信息,对应的是碳黑生长最后阶段的化学变化. 在整个碳黑形成过程中,碳黑/焦油中有机结合态的 INa 可以促进周围 C 原子与含氧物质结合,因此,在图 12 中 YMI 热解气溶胶的 I_3 与 I_4 值明显高于 YMH 和 YMA;此外, YMA 热解气溶胶中 I_4 值同样比 YMH 高得多,说明气化的 ANa 同样可以促进热解气中含氧物质对碳黑/焦油的氧化.

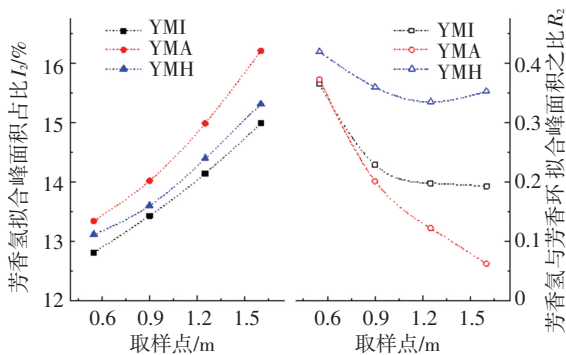


图 11 不同停留时间 3 种煤样产生热解气溶胶中芳香族结构的参数 (I_2 和 R_2)

Fig.11 Aromatic structure parameters (I_2 and R_2) of pyrolysis aerosol generated by three coal samples at different residence times

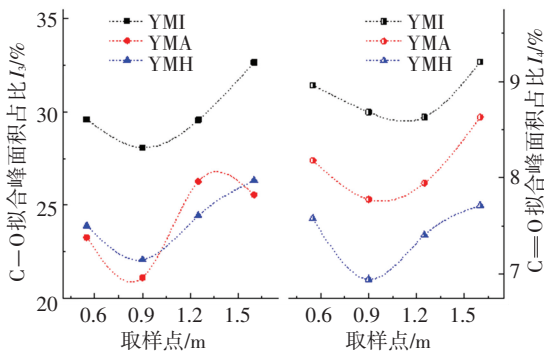


图 12 不同停留时间 3 种煤样产生热解气溶胶中含氧官能团的参数 (I_3 和 I_4)

Fig.12 Oxygen-containing functional groups parameters (I_3 and I_4) of pyrolysis aerosol generated by three coal samples at different residence times

3 结论

本文研究了 3 种煤 YMH、YMA 和 YMI 在沉降炉中各停留时间条件下热解时,碳黑/焦油的产率与其表面/整体化学特性. 实验结果揭示了褐煤衍生碳黑的生成机理以及 ANa 与 INA 在煤热解过程中

作用的不同之处,并着重分析了气态 Na 对碳黑形成的影响,具体结论如下:

1) 随停留时间延长,3 种伊敏褐煤的碳黑产率最初都由于小分子芳香化合物、脂肪族化合物与轻质气体的表面增长反应而升高,在 1.25 m 之后又因为热解气中含氧物质氧化而降低. 表面增长反应可以增加热解气溶胶中脂肪族物质含量,而使含氧官能团含量减少;含氧物质的作用正相反,减少热解气中脂肪族物质,而增加含氧官能团含量.

2) 在煤一次热解过程中,INa 可以阻滞自由基碎片释放或催化自由基碎片裂解,大幅降低初级焦油释放量,从而极大地减少碳黑产率. ANa 在一次热解中作用很小,但 ANa 更易气化,并同样造成碳黑产率降低. 因此,3 个煤样碳黑产率排序一般为 $Y_{\text{YMH}} > Y_{\text{YMA}} > Y_{\text{YMI}}$.

3) 部分 INa 可以保持有机结合态进入碳黑/焦油,促进热解气中的含氧物质与含硫物质形成醚类和砜类结构,增加气溶胶 IR 谱图中两类结构的吸收峰的强度. 而 ANa 是以 NaCl 形式担载于煤中,在热解过程中会释放大量气态 Cl,抑制了醚与砜的形成.

4) 气态的 ANa 与 INa 作用相似,首先,气态 Na 可以催化焦油裂解,造成脂肪族物质平均链长缩短;其次,Na 及含 Na 取代基会占据芳香环上反应位,抑制缩合反应;最后,Na 可以促进碳黑/焦油与热解气中含氧物质反应,有效增加热解气溶胶中 C=O 结构含量.

参考文献

- [1] FLETCHER T H, MA Jinliang, RIGBY J R, et al. Soot in coal combustion systems [J]. Progress in Energy Combustion Science, 1997, 23(3): 283. DOI: 10.1016/S0360-1285(97)00009-9
- [2] BAILEY R, SARV H, WARCHOL J, et al. Particulate characterization and ultra low- NO_x burner for the control of NO_x and $\text{PM}_{2.5}$ for coal-fired boilers [R]. Alliance: McDermott Technology, Inc., 2001. DOI: 10.2172/789502
- [3] XIAO Zhenghang, SHANG Tiankun, ZHUO Jiankun, et al. Study on the mechanisms of ultrafine particle formation during high-sodium coal combustion in a flat-flame burner [J]. Fuel, 2016, 181: 1257. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.033
- [4] XIAO Zhenghang, TANG Yong, ZHUO Jiankun, et al. Effect of the interaction between sodium and soot on fine particle formation in the early stage of coal combustion [J]. Fuel, 2017, 206: 546. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.06.023
- [5] CHEN J C, CASTAGNOLI C, NIKSA S. Coal devolatilization during rapid transient heating. 2. Secondary pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 1992, 6(3): 264. DOI: 10.1021/ef00033a005
- [6] ZENG Dong, HU Shengteng, SAYRE A N, et al. On the rank-dependence of coal tar secondary reactions [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33(2): 1707. DOI: 10.1016/j.proci.2010.06.028

- [7] DI STASIO S, LEGARREC J L, MITCHELL J B, et al. Synchrotron radiation studies of additives in combustion, II: soot agglomerate microstructure change by alkali and alkaline-earth metal addition to a partially premixed flame [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(3): 916. DOI: 10.1021/ef1012209
- [8] MA Yu, ZHU Mingming, ZHANG Dongke. Effect of a homogeneous combustion catalyst on the characteristics of diesel soot emitted from a compression ignition engine [J]. *Applied Energy*, 2014, 113: 751. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.08.028
- [9] FENG Dongdong, ZHAO Yijun, ZHANG Yu, et al. Catalytic mechanism of ion-exchanging alkali and alkaline earth metallic species on biochar reactivity during CO₂/H₂O gasification [J]. *Fuel*, 2018, 212: 523. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.045
- [10] ZHANG Lian, NINOMIYA Y, YAMASHITA T. Occurrence of inorganic elements in condensed volatile matter emitted from coal pyrolysis and their contributions to the formation of ultrafine particulates during coal combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(4): 1482. DOI: 10.1021/ef050429h
- [11] HAYASHI J I, IWATSUKI M, MORISHITA K, et al. Roles of inherent metallic species in secondary reactions of tar and char during rapid pyrolysis of brown coals in a drop-tube reactor [J]. *Fuel*, 2002, 81(15): 1977. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00128-X
- [12] DU Qian, DONG Heming, LÜ Donghui, et al. Field measurements on the generation and emission characteristics of PM_{2.5} generated by utility pulverized coal boiler [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2018, 91(6): 1009. DOI: 10.1016/j.joei.2017.07.007
- [13] BLADT H, IVLEVA N P, NIESSNER R, et al. Internally mixed multicomponent soot: Impact of different salts on soot structure and thermo-chemical properties [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2014, 70: 26. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2013.11.007
- [14] QUYN D M, WU Hongwei, BHATTACHARYA S P. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part I. Volatilisation of Na and Cl from a set of NaCl-loaded samples [J]. *Fuel*, 2002, 81(2): 151. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00127-2
- [15] MAŠEK O, SONOYAMA N, OHTSUBO E, et al. Examination of catalytic roles of inherent metallic species in steam reforming of nascent volatiles from the rapid pyrolysis of a brown coal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(2): 179. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.03.004
- [16] LI Chunzhu, 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(3/4): 427. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00178-7
- [17] SATHE C, HAYASHI J I, LI Chunzhu, et al. Combined effects of pressure and ion-exchangeable metallic species on pyrolysis of Victorian lignite [J]. *Fuel*, 2003, 82(3): 343. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00267-3
- [18] FRENKLACH M. Reaction mechanism of soot formation in flames [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(11): 2028. DOI: 10.1039/B110045A
- [19] TILLBORG H, NILSSON A, HERNNÄS B, et al. X-ray and UV photoemission studies of mono-, bi- and multilayers of physisorbed molecules: O₂ and N₂ on graphite [J]. *Surface science*, 1993, 295(1/2): 1. DOI: 10.1016/0039-6028(93)90180-R
- [20] LESIAK B, KÖVÉR L, TÓTH J, et al. C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials-XPS and (X) AES study [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 452: 223. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.04.269
- [21] VARGA M, IZAK T, VRETENAR V, et al. Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies [J]. *Carbon*, 2017, 111: 54. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.09.064
- [22] 张晓东, 骆仲泐, 周劲松, 等. 焦油催化裂化催化剂积炭失活的实验研究 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(5): 542
ZHANG Xiaodong, LUO Zhongyang, ZHOU Jinsong, et al. Experimental investigation on catalyst deactivation of carbon deposits in tar catalytic cracking catalysts [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Engineering*, 2004, 32(5): 542. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2409.2004.05.007
- [23] PARENT P, LAFFON C, MARHABA I, et al. Nanoscale characterization of aircraft soot: A high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption spectroscopy study [J]. *Carbon*, 2016, 101: 86. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.01.040
- [24] PAINTER P C, COLEMAN M M, JENKINS R G, et al. Fourier transform infrared study of mineral matter in coal. A novel method for quantitative mineralogical analysis [J]. *Fuel*, 1978, 57(6): 337. DOI: 10.1016/0016-2361(78)90170-9
- [25] SOLOMON P R, HAMBLEN D G, CARANGELO R M. Applications of Fourier transform IR spectroscopy in fuel science [M]// *Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques*. Washington: American Chemical Society, 1982: 77. DOI: 10.1021/bk-1982-0205.ch004
- [26] DAI Jiayu, YUAN Jianmin, GIANNOZZI P. Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(23): 232105. DOI: 10.1063/1.3272008
- [27] BAI Yonghui, LÜ Peng, LI Fan, et al. Investigation into Ca/Na compounds catalyzed coal pyrolysis and char gasification with steam [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 184: 172. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.01.063

(编辑 杨波)