

# 淮北煤田任楼煤矿煤的不同显微组分热解特征

闫顺风,冯松宝\*,张雅茹,黄伊恒,董致成

(宿州学院资源与土木工程学院,安徽 宿州 234000)

**摘要:**为了给任楼煤矿煤的分级利用提供理论指导,在显微组分分离的基础上,进行了各显微组分热解实验。结果表明:随着热解温度的升高,3种显微组分在400~570℃均出现明显的失重现象,壳质组在400℃左右开始热解,失重速率峰温约为450℃,失重率大;镜质组和惰质组在420℃开始热解,失重峰温约为475℃。壳质组在整个热解过程中失重率为39%,平均最大热解速率为0.95 mg/(g·min);镜质组失重率为32.5%,平均最大热解速率为0.53 mg/(g·min);惰质组失重率为29.5%,平均最大热解速率为0.49 mg/(g·min)。

**关键词:**任楼煤矿;显微组;分热解;分离富集

**中图分类号:**TQ530.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-1891(2019)03-0039-04

## Pyrolysis Characteristics of Different Maceral of Coal in Renlou Coal Mine of Huaibei Coalfield

YAN Shunfeng, FENG Songbao\*, ZHANG Yaru, HUANG Yiheng, DONG Zhicheng

(School of Resource and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China)

**Abstract:** To provide theoretical guidance for grading utilization of coal in Renlou Coal Mine, pyrolysis tests of different maceral have been conducted on the basis of maceral separation. Results show that with increase of pyrolysis temperature, three kinds of macerals at 400–570 °C show apparent weightlessness. The exinite group begins pyrolysis around 400 °C, and weightlessness reaches the largest point when weight loss rate peak temperature reaches about 450 °C; the vitrinite and inertinite groups begin pyrolysis at 420 °C and weightlessness peak temperature is about 475 °C. During the whole pyrolysis process, the weight loss rate of the exinite was 39%, and the average maximum pyrolysis rate was 0.95 mg/(g·min); the weight loss rate of the vitrinite group was 32.5%, and the average maximum pyrolysis rate was 0.53mg/(g·min). The weightlessness rate of inertinite group was 29.5%, and the average maximum pyrolysis rate was 0.49 mg/(g·min).

**Keywords:** Renlou Coal Mine; maceral; pyrolysis; separation and enrichment

## 0 引言

煤中各显微组分的结构和性质不同,其在煤炭加工利用的用途和地位也不相同,例如壳质组含量在煤岩显微组分中含量较低,但可以作为碳纤维、气化等原材料;惰质组的黏结性、液化性等较差,它却是制备活性炭、石墨等炭材料的优质原料;镜质组可以较大比例地用于配煤炼焦,在工业上作为液化、气化原料等。煤岩显微组分对煤炼焦工业、煤燃烧、煤氧化、煤液化和煤气化以及生物成矿和原生沉积矿床等领域都有影响<sup>[1]</sup>。因此,研究煤岩显

微组分的加工利用特性,发展煤岩显微组分的分级利用是促进煤炭综合、高效利用的有效途径。煤岩显微组分分级利用的前提是各组分的分离富集,目前,关于煤岩显微组分的分离方法主要有手选法、浮选法、电选法、筛选法及化学氧化法等<sup>[2-5]</sup>。其中以Dorman等1957年提出的分离煤岩显微组分的沉/浮技术以及Dyrkacz和Horwitz等1982年发展了密度梯度离心分离技术(DGC)最具代表性<sup>[6]</sup>。

煤的热解是煤加工转化的基础与核心,煤液化、气化、焦化和燃烧都要经过或发生热解过程。对煤热解特性的研究不仅有助于加深煤燃烧、气化

收稿日期:2019-04-11

**基金项目:**宿州学院新工科试点专业建设项目:资源勘查工程(szxy2018xgk04);宿州学院专业带头人项目(2019XTZY04);安徽省大学生创新创业项目:淮北煤田任楼煤矿煤的显微组分分离及其富集物的特性研究(201810379094)。

**作者简介:**闫顺风(1996—),安徽合肥人,本科生,研究方向:煤化学。\*通信作者:冯松宝(1982—),男,安徽宣城人,副教授,博士,研究方向:煤田地质及有机地球化学方面的研究。

反应过程的认识,而且可以帮助分析热解行为对整个煤转化过程产生的影响,对煤炭的高效利用有重要的指导作用。因此,煤热解反应特性的研究一直是众多学者研究的重要课题,例如孙旭光<sup>[7]</sup>(1997)在煤的显微组分分离富集的研究中得出单纯应用某一显微组分分离方法是很难得到高纯度的显微组分的认识;刘雷<sup>[8]</sup>(2017)认为利用煤岩显微组分分离与富集手段获得高纯度的单一组分对煤炭资源的高效利用提供重要的技术途径及理论指导;熊伯春<sup>[9]</sup>(2016)研究了煤在超高温范围内在氮气气氛下的热解特性;赵伟<sup>[1]</sup>(2014)进行了镜质组和惰质组的热解产物特性研究。由于壳质组含量低,难以富集,这些研究只是单一地在研究煤的显微组分的分离、煤热解特性或镜质组和惰质组热解特征,研究煤中不同显微组分的热解特征的文献较少。基于此,以任楼煤样为例,研究3种显微组分热解特性,把握煤热解行为及规律,为煤分级利用提供理论和实验基础。

表1 样品基本信息

样品号	工业分析组分质量分数/%				显微组分含量/%			$R_{\max}^{\circ}$
	水分	灰分	挥发分	固定碳	镜质组	惰质组	壳质组	
RL-18-4	1.35	23.57	28.48	46.60	67.00	32.40	0.60	0.93
RL-18-5	1.69	8.88	32.95	56.48	67.50	30.50	2.00	1.05

注: $R_{\max}^{\circ}$ 为镜质组最大反射率。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 密度梯度离心分离方法

显微组分的浮沉试验依据国家标准《煤炭浮沉实验方法》(GB/T 478—2008)进行操作,煤样的粒径是煤岩显微组分分离的关键步骤。将样品破碎到200目以下,能够较好地在不破坏煤岩显微组分形态的基础上,使各显微组分达到较高的剥离度,各单一组分绝大多数已经分开,达到分离要求。

### 1.2.2 热重方法

本试验采用的试验装置是法国赛塔拉姆仪器公司生产的Labsys Evo同步热分析仪。试验前对系统抽真空,载气为氮气,每次试验取样量约为10 mg, TG(热重)试验温度范围从室温到1 000 ℃,升温速率为20 K/min,选用的坩埚为氧化铝坩埚。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 各显微组分镜下特征

根据任楼煤矿煤的显微组分镜下图片可以看出,镜质组(图1)的纹理表现得较为粗糙,边界比较清晰,在镜质组组分表面上不会有太细腻的纹理变化,在颜色上呈现一种深灰或浅灰的颜色,显微图

## 1 样品与试验方法

### 1.1 样品

样品RL-18-4和RL-18-5均来自淮北市任楼煤矿所采集的新鲜煤样,利用密封袋密封装入尼龙袋运回,采用颚式破碎机将煤样破碎到10 mm以下,然后采用棒磨机将煤样破碎后全部过筛,筛选后煤的粒径 $\leq 0.074$  mm。然后采用ZnCl<sub>2</sub>重液分离镜质组、惰质组和壳质组,为后续热重试验提供基础。

采用国标《煤岩分析样品制备方法》(GB/T 16773—2008)制作煤岩光片,参考国标《煤的显微组分和矿物质测定方法》(GB/T 8899—2013)进行样品煤岩光片的分析,并在油浸反射光下进行组分的判定,采用数点法进行统计,确定各显微组分的含量,同时测定镜质组反射率;工业分析按照国标《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008)进行。所测得的任楼矿煤样的基本信息如表1所示。

像的镜质组组分内部显得较为均一、纯净,显微图像中灰度值不会有特别大的波动;惰质组(图2)具有较为细腻的纹理图案,呈炭丝状分布,显得杂乱无章,在颜色组成上,惰质组呈现一种较为灰白或亮白的颜色,而且惰质组的纹理中不存在明显的边界;壳质组(图3)的显微纹理也较为细腻,具有一定的形态与边界,但是形态的构成较为复杂,多种多样。在颜色分布上,壳质组的亮度要低于镜质组,包含有浅灰色或深灰色。

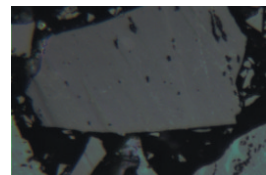


图1 镜质组镜下图片

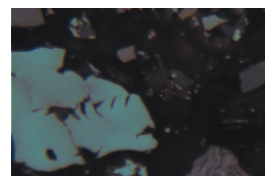


图2 惰质组镜下图片

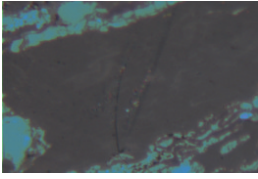


图3 壳质组镜下图片

## 2.2 各显微组分热解率和热解速率特征

利用密度梯度离心分离出来的3种显微组分按编号依次进行热重试验,通过热重试验,分别得到2个煤样镜质组、惰质组和壳质组的热解率特征(图4),对失重曲线进行一阶微分得到热解速率特征(图5)。

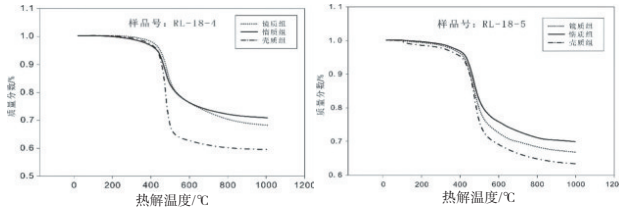


图4 热解率特征

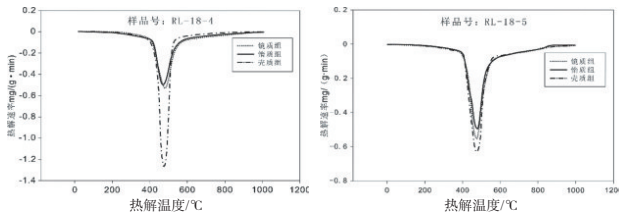


图5 热解速率特征

根据图4热解率特征分析:

### (1) 镜质组特征

室温至400℃时,样品RL-18-4和RL-18-5的质量分数分别由100%下降到97%和96%,下降了3%和4%。2个样品的质量分数变化在400℃以内相似;在400~570℃时,RL-18-4的质量分数由97%下降到77%,失重20%。RL-18-5的质量分数由96%下降到74%,失重22%;在570~1000℃时,RL-18-4的质量分数由77%下降到68%,失重9%。RL-18-5的质量分数由74%下降到67%,失重7%。

### (2) 惰质组特征

室温至400℃时,RL-18-4的质量分数由100%下降到96%,失重4%。RL-18-5的质量分数由100%下降到97%,失重3%;在400~570℃时,RL-18-4的质量分数由96%下降到77%,失重19%。RL-18-5的质量分数由97%下降到77%,失重20%;在570~1000℃时,RL-18-4的质量分数由77%下降到71%,失重6%。RL-18-5的质量分数由77%下降到70%,失重7%。

### (3) 壳质组特征

室温至400℃时,RL-18-4的质量分数由100%

下降到96%,失重4%。RL-18-5的质量分数由100%下降到95%,失重5%;在400~570℃时,RL-18-4的质量分数由96%下降到63%,失重33%。RL-18-5的质量分数由95%下降到70%,失重25%;在570~1000℃时,RL-18-4的质量分数由63%下降至59%,失重4%;RL-18-5的质量分数由70%下降至63%,失重7%。

根据图2热解速率特征分析:

### (1) 镜质组特征

室温至180℃时,热解速率几乎没有增长;180~400℃时,热解速率开始增长。在400℃时,平均热解速率约为0.07 mg/(g·min);400~500℃时,热解速率迅速增大,最大值出现在475℃,2种煤样平均最大热解速率为0.53 mg/(g·min);500~570℃时,热解速率从最大值开始减少,持续减少到570℃,此时的热解速率为0.09 mg/(g·min);570~1000℃时,热解速率逐渐减小。

### (2) 惰质组特征

温度为室温至180℃时,热解速率几乎没有增长;180~400℃时,热解速率稍微增长,平均热解速率增长到0.07 mg/(g·min);400~500℃时,热解速率迅速增大,最大值出现在475℃,煤样的平均最大热解速率为0.49 mg/(g·min);500~570℃时,热解速率从最大值开始减少,持续减少到570℃,此时的热解速率为0.08 mg/(g·min);570~1000℃时,热解速率缓慢减小。

### (3) 壳质组特征

室温至180℃时,热解速率几乎没有增长;180~400℃时,热解速率稍微增长,热解速率增长到0.08 mg/(g·min);400~500℃时,热解速率迅速增大,最大值出现在450℃,煤样的平均最大热解速率为0.95 mg/(g·min);500~570℃时,热解速率从最大值开始减小,持续减小到570℃,此时煤样的热解速率为0.07 mg/(g·min);570~1000℃时,热解速率缓慢减小。

## 2.3 各显微组分热解阶段分析

根据样品RL-18-4和RL-18-5的热失重曲线和失重速率曲线,煤的显微组分热解主要分为3个阶段,第1阶段温度区间为室温至400℃;第2阶段为400~570℃;第3阶段为570~1000℃。

第1阶段为干燥脱吸阶段,这个阶段RL-18-4和RL-18-5的3种煤的显微组分均出现微小的失重,煤的热解速率略微增长。主要是煤吸附的小分子和煤中的游离水的脱附以及部分容易发生反应的官能团分解析出<sup>[10]</sup>,同时随着温度的升高,煤样开始软

化和熔融。但煤样在进行热解试验前已经进行干燥处理,出现微小的失重可能是小部分官能团的脱落。

第2阶段为活泼分解阶段,是煤热解反应的主要阶段,以分解和解聚反应为主,煤样黏结形成半焦,在此过程中释放大气相产物。许多文献表明,镜质组氢含量较高,芳香烃和脂肪氢含量均高于惰质组,而脂肪碳氢键的平均键能(391.4 kJ/mol)比芳香碳氢键的平均键能(425.3 kJ/mol)低<sup>[11-12]</sup>。但根据RL-18-4和RL-18-5的热失重曲线和失重速率曲线,镜质组比惰质组在热解的主要阶段平均热解率仅大1.5%,平均最大热解速率大0.04 mg/(g·min),且热解速率峰温度均在475℃,任楼煤样热解特征显示镜质组和惰质组在主要热解阶段差别不大。而壳质组在第2阶段,RL-18-4和RL-18-5的平均热解率比镜质组大8%,平均最大热解速率大0.42 mg/(g·min),热解率峰温在450℃,根据孙旭光等<sup>[13]</sup>对煤岩显微组分红外光谱特征研究结合热解特征分析,造成这一现象的主要原因是壳质组含有较多的长链脂肪烃,脂肪结构对温度的变化非常敏感,随着热解温度的升高,壳质组中大量的脂族结构大量脱落,壳质组相较于镜质组和惰质组在相同温度下更容易引发热解反应进行,在热失重曲线和失重速率曲线上表现为惰质组开始分解温度稍微偏低,失重速率峰大,最大失重速率峰大于另外2个组分,最大失重峰温低于另外2个组分,热解失重率高。

第3阶段为二次脱气阶段,这一阶段以芳香结构缩聚脱氢反应为主,反应中生成大量的H<sub>2</sub>和少量的CH<sub>4</sub><sup>[14]</sup>,半焦分解生成焦炭。镜质组含氢量较高,壳质组芳香结构含量较低。表现出镜质组在这一阶段有较高的生烃潜力,热解率最高,惰质组其次,壳质组最小。

以上的分析可以看出,壳质组受热后最易分解,且热解率大,镜质组的热解率其次,惰质组的热解率最小,但壳质组在煤岩显微组分所占比重过小,平均含量不足2%,不能成为煤中主要的生烃组分。

### 3 结论

(1)任楼煤矿煤的壳质组平均热解率为39%,平均最大热解速率为0.95 mg/(g·min);镜质组平均热解率为32.5%,平均最大热解速率为0.53 mg/(g·min);惰质组平均热解率为29.5%,平均最大热解速率为0.49 mg/(g·min)。试验结果表明,壳质组的热解率和热解速率均最大,镜质组其次,惰质组最小。

(2)任楼煤矿煤壳质组的生烃量高于其他2个显微组分,但其在煤岩显微组分中的平均含量<2%。任楼煤矿煤不能成为煤的壳质组热解加工主要的生烃组分。

(3)通过构成煤的微观层次的显微组分对任楼煤矿煤进行热解检测分析,为煤的分级利用提供指导意义。

#### 参考文献:

- [1] 赵伟,张晓欠,周安宁,等.神府煤煤岩显微组分的浮选分离及富集物的低温热解产物特性研究[J].燃料化学学报,2014,42(5):527-533.
- [2] 宋强.低阶煤显微组分浮选分离试验研究[D].包头:内蒙古科技大学,2015.
- [3] 张军,袁建伟,徐益谦.低加热速度下显微组分的热解机理[J].燃料化学学报,1998(1):46-50.
- [4] 孙振华.神东长焰煤煤岩显微组分电选富集研究[D].徐州:中国矿业大学,2014.
- [5] 王共远,吴国光,李启辉.煤显微组分分离技术及其应用的研究进展[J].中国煤炭,2005(8):52-54+4.
- [6] 李国玲,秦志宏,倪中海.煤岩显微组分的性质研究进展[J].辽宁大学学报(自然科学版),2013,40(1):48-55.
- [7] 孙旭光,李荣西,杜美利.煤显微组分分离富集[J].中国煤田地质,1997(3):26-27.
- [8] 刘雷,杜美利,樊锦文,等.平顶山山西组煤显微组分分离富集研究[J].中国煤炭,2017,43(10):91-95.
- [9] 熊伯春,杨卫娟,王智化,等.煤的超高温热解与气化特性的热重实验研究[J].煤炭转化,2016,39(4):15-20.
- [10] 王小华,赵洪宇,李玉环,等.褐煤弱氧化改质脱水水质对比分析[J].煤炭工程,2016,48(11):115-119.
- [11] 朱银慧,王中慧,梁英华.煤化学[M].北京:化学工业出版社,2013:107.
- [12] 孙庆雷,李文,陈皓侃,等.神木煤显微组分加氢热解特性的研究[J].燃料化学学报,2002(1):11-15.
- [13] 孙旭光,陈建平,郝多虎.塔里木盆地煤显微组分显微傅里叶红外光谱特征及意义[J].北京大学学报(自然科学版),2001(6):832-838.
- [14] 张雪,赵明,白雪峰.几种不同变质程度煤的热重分析研究[J].化学与黏合,2016,38(1):30-35,46.