

文章编号:0253-9993(2013)03-0455-06

# 两种褐煤的<sup>13</sup>C-NMR 特征及 CPD 高温快速热解模拟研究

钱琳,孙绍增,王东,郭浩然,许焕焕,孟建强,秦裕琨

(哈尔滨工业大学 燃煤污染物减排国家工程实验室,黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:**采用<sup>13</sup>C-NMR 固体核磁表征元宝山褐煤及白音华褐煤的碳骨架结构参数,分析两种褐煤团簇化学结构参数,元宝山褐煤团簇中平均碳原子数为 16.21,其中芳碳原子数为 9.24,脂碳原子数为 6.97,芳环数为 1.81;白音华褐煤团簇中平均碳原子数为 17.14,其中芳碳原子数为 9.43,脂碳原子数为 7.71,芳环数为 1.86。两种褐煤均以桥键及环状链接为主,元宝山褐煤团簇中桥键及环状链接多于白音华褐煤,而白音华褐煤则侧支链稍多。结合两种褐煤团簇化学结构参数,采用基于煤结构的 CPD 热解模型,模拟这两种褐煤的高温快速热解过程,模拟结果合理可靠。

**关键词:**褐煤;固体<sup>13</sup>C-NMR;CPD;高温快速热解

中图分类号:TQ530 文献标志码:A

## The <sup>13</sup>C-NMR measurements of two types of lignite and the CPD simulation of lignite rapid pyrolysis at high temperature

QIAN Lin, SUN Shao-zeng, WANG Dong, GUO Hao-ran, XU Huan-huan, MENG Jian-qiang, QIN Yu-kun

(National Engineering Laboratory for Coal-Fired Pollutants Emission Reduction, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** Two types of lignite from Yuanbaoshan and Baiyinhua coal mines were examined using the <sup>13</sup>C solid-state NMR technique. The parameters relating to the carbon skeletal structure of the two type of lignite were derived from the <sup>13</sup>C-NMR spectrum, which shows the chemical structure of each lignite cluster. The average number of carbon atoms in the Yuanbaoshan cluster is found to be 16.21, among which the aromatic carbon number is 9.24, and the fat carbon number is 6.97. The aromatic ring is 1.81. The average number of carbon atoms in the Baiyinhua cluster is 17.14, with a aromatic carbon number of 9.43, and a fat carbon number of 7.71. The aromatic ring measures 1.86. The attachments on the clusters of both lignites are mainly by bridges and loops. The difference between the two is more bridges and loops found in the Yuanbaoshan cluster, and more side chains in the Baiyinhua cluster. The CPD (Chemical Percolation Devolatilization) model based on the structure of coal, together with the parameters of the cluster chemical structure, were used to simulate the rapid pyrolysis process of the two type of lignite at a high temperature. The simulation results are rational and reliable.

**Key words:** lignite; solid-state<sup>13</sup>C-NMR; CPD; high-temperature rapid pyrolysis

实际煤粉锅炉中煤粉的热解属于高温快速热解<sup>[1]</sup>,研究煤粉高温快速热解的行为和规律对煤的着火、燃烧稳定性及燃烧污染物控制具有重要意义<sup>[2-7]</sup>。前人已经建立了基于煤结构的煤热解模型,如官能团解聚蒸发交联模型(FG-DVC)<sup>[8]</sup>、FLASH-

CHAIN 模型<sup>[9]</sup>及化学渗透脱挥发分模型(CPD)<sup>[10-11]</sup>。这些模型均建立在相应的煤种数据库基础上,如FG-DVC模型建立在美国Argonne实验室9种煤的实验数据基础上,使用过程中要求所研究煤种必须符合一定的氢碳原子比和氧碳原子比;CPD

收稿日期:2012-02-27 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家重大科学仪器专项计划资助项目(2011YQ12003904)

作者简介:钱琳(1983—),女,江苏苏州人,博士研究生。Tel:0451-86412908, E-mail: qianlin149@163.com。通讯作者:孙绍增(1963—),男,教授,博士生导师。Tel:0451-86412238, E-mail: sunsz@hit.edu.cn

模型需要原煤的固体 $^{13}\text{C}$ -NMR 结构参数,模型采用数据库中 30 种煤的核磁共振结果,以原煤的工业分析和元素分析为自变量,通过回归处理得到所需参数。

由于中国煤种的多样性、复杂性及煤质差的特点,本文所研究的元宝山褐煤及白音华褐煤的氢碳原子比和氧碳原子比不在 FG-DVC 所适用的范围内,推测所研究褐煤与国外煤种在结构上有较大差异。故本文直接采用 $^{13}\text{C}$ -NMR 固体核磁共振波谱仪对这两种褐煤进行测试,详细分析其碳骨架结构,得出煤团簇化学结构参数,之后把这些参数应用到 CPD 热解模型中,模拟两种褐煤的高温快速热解过程。

$^{13}\text{C}$ -NMR 固体核磁共振可在不破坏原煤结构的情况下,直接测得谱图与数据,得到碳、氢、氧等官能团的定量或半定量结构信息。国内外许多学者采用 $^{13}\text{C}$ -NMR 核磁共振,研究了不同煤样中的芳碳和脂碳结构成分及表征碳骨架结构的 12 个结构参数<sup>[12]</sup>。国外先进燃烧工程中心(ACERC)、Sandia 国家实验室、先进燃料中心(Advanced Fuel Research)对

不同的煤种进行了 $^{13}\text{C}$ -NMR 固体核磁共振的研究,并建立了煤种数据库(Penn State Coal Bank)<sup>[13]</sup>。我国有关煤的核磁共振研究起步较晚,早期的报道始于 20 世纪 80 年代中期,但发展很快,广泛应用于固体化石燃料(煤、干酪根)的化学结构研究,探讨其结构特征和演化规律,从而深化人们对煤、干酪根的结构、性质和演化特征的认识<sup>[14-15]</sup>。但这些研究中更进一步深入到全面的煤团簇化学结构的研究较少,而这些参数正是 CPD 模型所需要的。本文对元宝山褐煤及白音华褐煤的 $^{13}\text{C}$ -NMR 固体核磁共振的研究将加深对这两种煤结构的认识及理解。

## 1 样品和实验

选择元宝山褐煤及白音华褐煤原煤样作为试验样品。这两种煤都属于变质程度低的褐煤,元宝山褐煤显黑色,白音华褐煤显棕褐色。将煤样粉碎后放入干燥箱中(80 ℃)干燥 2 h,颗粒直径选取全粒径(近似于电厂燃煤粒径)分析,见表 1,两种煤的工业分析及元素分析见表 2。

表 1 煤样粒径分布

Table 1 Size distribution of coal samples

%

煤样	粒径范围/mm							平均粒径
	<38	38 ~ 53	53 ~ 75	75 ~ 90	90 ~ 162	162 ~ 200	>200	
元宝山褐煤	2.48	7.70	47.78	6.17	23.84	7.80	4.23	84.88
白音华褐煤	1.25	8.69	44.79	5.68	28.13	10.02	1.44	87.52

表 2 煤样工业分析及元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analyses of coal samples

%

煤样	工业分析					元素分析				
	$M_{\text{ar}}$	$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{ad}}$	$V_{\text{daf}}$	$\text{FC}_{\text{ad}}$	$\text{C}_{\text{ad}}$	$\text{H}_{\text{ad}}$	$\text{O}_{\text{ad}}$	$\text{N}_{\text{ad}}$	$\text{S}_{\text{ad}}$
元宝山褐煤	21.40	10.09	39.38	47.47	26.49	34.51	2.63	11.64	0.39	1.26
白音华褐煤	26.80	16.24	29.86	49.80	27.06	37.07	3.06	12.02	0.57	1.18

核磁共振实验采用哈尔滨工程大学 Buker AVANCE-300MHz 型波谱仪进行分析,采用交叉极化(CP)、魔角旋转(MAS)与边带抑制(TOSS)和偶极去耦技术(DD)等 $^{13}\text{C}$ -NMR 技术, $^{13}\text{C}$  共振频率为 75 MHz,样品转速为 6 kHz,交叉极化接触时间 1.5 ms,重复延迟时间 2 s,数据采集累加次数 40 000 次。

## 2 褐煤 $^{13}\text{C}$ -NMR 核磁共振分析

由图 1 可知:元宝山及白音华褐煤的固体 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图形状一致,但也有所差异。根据前人的研

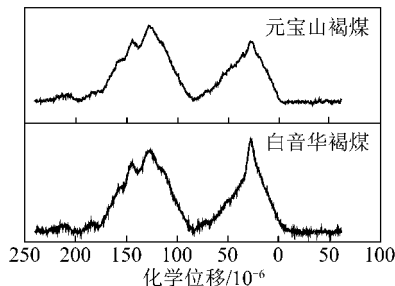


图 1 元宝山褐煤和白音华褐煤的 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图

Fig. 1  $^{13}\text{C}$ -NMR spectras of Yuanbaoshan lignite and Baiyinhua lignite

究成果<sup>[16-18]</sup>,表3对不同碳官能团的化学位移进行了大致的归属。将图1按照表3的化学位移归属进行分析可知,元宝山及白音华褐煤的<sup>13</sup>C-NMR谱在 $0 \sim 220 \times 10^{-6}$ 主要呈现2个主峰群,分别为化学位移在 $0 \sim 90 \times 10^{-6}$ 的脂碳峰群及化学位移在 $90 \times 10^{-6} \sim 165 \times 10^{-6}$ 的芳碳峰群,另外还包含一定数量的羰基和羧基碳峰,化学位移在 $165 \times 10^{-6} \sim 220 \times 10^{-6}$ ,这部分碳的比例明显较少。

表3 <sup>13</sup>C-NMR谱中化学位移的结构归属Table 3 Assignments for peaks in <sup>13</sup>C-NMR spectra

化学位移/ $10^{-6}$	主要归属
14 ~ 16	脂甲基
16 ~ 22	芳环甲基
22 ~ 36	亚甲基、次甲基
36 ~ 50	季碳、次甲基碳
50 ~ 56	氧接甲基及氧接亚甲基碳
60 ~ 70	氧接次甲基碳
75 ~ 90	环内氧接脂碳
100 ~ 129	质子化芳香碳
129 ~ 137	桥头芳香碳
137 ~ 148	侧支芳香碳
148 ~ 165	氧取代芳香碳
165 ~ 188	羧基碳
188 ~ 205	醛、醌、苯基酮的羰基碳
205 ~ 220	链烷酮、环烷酮的羰基碳

## 2.1 褐煤的碳原子结构参数

Solum等<sup>[12]</sup>于1989年在前人研究的基础上提出了煤的12个结构参数来研究煤中不同碳骨架结构。

表4 元宝山褐煤及白音华褐煤的碳骨架结构参数

Table 4 Carbon Structural parameters of Baiyinhua lignite and Yuanbaoshan lignite

煤样	$f_a$	$f'_a$	$f_a^C$	$f_a^H$	$f_a^N$	$f_a^P$	$f_a^S$	$f_a^B$	$f_{al}$	$f_{al}^H$	$f_{al}^*$	$f_{al}^O$
元宝山褐煤	63	57	6	25	32	9	13	10	37	22	7	8
白音华褐煤	60	55	5	24	31	8	13	10	40	25	7	8

注:各种类型SP<sup>2</sup>杂化碳: $f_a$ 为总碳; $f'_a$ 为芳环碳; $f_a^C$ 为羰基碳; $f_a^H$ 为质子化芳香碳; $f_a^N$ 为非质子化芳香碳; $f_a^P$ 为酚羟基或醚氧接碳; $f_a^S$ 为烷基取代碳; $f_a^B$ 为芳香桥碳。各种类型SP<sup>3</sup>杂化碳: $f_{al}$ 为总脂碳; $f_{al}^H$ 为亚甲基或次甲基碳; $f_{al}^*$ 为甲基碳或季碳; $f_{al}^O$ 为氧接脂碳。

### 2.2.2 脂碳结构

两种褐煤在 $0 \sim 90 \times 10^{-6}$ 均呈现唯一的主峰。峰值大约在 $27 \times 10^{-6}$ 处,主要为亚甲基、次甲基的共振所致。由表3可知,在 $0 \sim 25 \times 10^{-6}$ 的共振吸收归因于芳甲基、脂甲基、终端甲基及与其邻接的亚甲基的贡献, $25 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 处主要为脂肪族和脂环族的亚甲基、次甲基的共振, $50 \times 10^{-6} \sim 90 \times 10^{-6}$ 处主要为氧接次甲基碳和环内氧接脂碳的共振。实际上两种褐煤在 $20 \times 10^{-6}$ , $36 \times 10^{-6}$ , $50 \times 10^{-6}$ , $71 \times 10^{-6}$ 及 $78 \times$

本文采用MestReC软件分析两种褐煤的<sup>13</sup>C-NMR谱图,通过化学位移区间积分算出12个碳骨架结构参数,见表4。从表4可知,元宝山褐煤所含羰基碳 $f_a^C$ 、酚羟基或醚氧接碳 $f_a^P$ 以及氧接脂碳 $f_{al}^O$ 之和高于白音华褐煤,说明元宝山褐煤中与氧连接的碳结构多于白音华褐煤,这与表2中元宝山褐煤的O/C大于白音华褐煤一致。

## 2.2 褐煤<sup>13</sup>C-NMR波谱特征

### 2.2.1 芳碳结构

由图1及表4可知,两种褐煤芳碳共振产生主要的和最强的吸收信号,芳碳在褐煤结构中占绝对优势,元宝山褐煤芳碳率为57%,白音华褐煤芳碳率为55%。两者芳碳峰群均呈高凸状,顶部有3个峰,分布范围一致且均较宽,在 $115 \times 10^{-6}$ , $127 \times 10^{-6}$ , $143 \times 10^{-6}$ , $154 \times 10^{-6}$ , $161 \times 10^{-6}$ 处均有吸收信号,这是各种不同芳碳吸收信号组合重叠的结果。两者均在 $126 \times 10^{-6} \sim 128 \times 10^{-6}$ 处呈现一主峰,这归属于单环或缩合芳环质子化芳香碳和环间桥头芳香碳的共振。质子化芳香碳和桥头芳香碳两者的化学位移相近,易构成重叠峰,此峰也是不同类型芳香碳中吸收信号最强的。元宝山褐煤及白音华褐煤都在 $144 \times 10^{-6}$ 及 $154 \times 10^{-6}$ 附近出现2个不同级次的肩峰,前者起因于侧支芳香碳,后者与氧、氮等杂原子取代芳香碳有关。若将两种煤的谱图重叠,不难看出两者在 $90 \times 10^{-6} \sim 165 \times 10^{-6}$ 基本重叠,说明元宝山褐煤和白音华褐煤中各种芳碳结构基本一致,从表4两者的结构参数中也可得到印证,两者的 $f_a^H/f'_a \approx 0.44$ , $f_a^P/f'_a \approx 0.15$ , $f_a^S/f'_a \approx 0.23$ , $f_a^B/f'_a \approx 0.18$ 基本一致。

$10^{-6}$ 附近均有吸收信号,说明上述各种脂碳结构在这两种褐煤中都有一定的分布,只是由于这些结构的信号都比较弱,故没有显示独立的峰形,被包含在亚甲基、次甲基宽延的峰基中。虽然元宝山褐煤和白音华褐煤均含有上述脂肪碳结构,但在 $20 \times 10^{-6} \sim 33 \times 10^{-6}$ 内白音华褐煤的主峰更高,说明白音华褐煤中亚甲基、次甲基吸收信号更为强烈, $f_{al}^H/f_{al} = 0.63$ ,大于元宝山褐煤的0.59,因此白音华褐煤结构中亚甲基、次甲基的含量更高。

### 2.2.3 羧基、羰基结构

两种褐煤在谱图中低场的边缘部分  $165 \times 10^{-6} \sim 220 \times 10^{-6}$  内均呈现 2 个小的波峰, 峰值分别位于  $182 \times 10^{-6}$ ,  $209 \times 10^{-6}$  附近。前者属于羧基碳的共振信号, 后者主要为链烷酮、环烷酮的羰基碳的共振信号。这两个波峰均很小, 说明两种褐煤中的羧基碳和羰基碳的共振强度较弱, 含量不高。元宝山褐煤  $f_a^C/f_a$  为 0.095, 白音华褐煤为 0.083。

### 2.3 褐煤的化学结构参数

煤大分子团簇化学结构单元可以分为两部分: 较规则的部分为核, 在核周围是不规则部分, 即各种官能团和烷基侧链等<sup>[19]</sup>。依据煤的元素分析数据及  $^{13}\text{C-NMR}$  碳骨架结构参数, 可以计算出煤的大分子团簇化学结构参数, 见表 5。

芳香桥碳与芳碳率之比  $X_b$  是很重要的参数, 它与芳香碳的缩合方式密切相关, 表征煤分子中芳香簇

表 5 煤团簇化学结构参数

Table 5 Structural parameters of coal aromatic cluster

煤样	$X_b$	$C_a$	$C_{cl}$	$C_{al}$	$C_p$	$R_a$	$\sigma+1$	$P_0$	$N_{BL}$	$N_{SC}$	$M_w$	$M_{del}$
元宝山褐煤	0.175	9.24	16.21	6.97	7.62	1.81	3.56	0.68	2.43	1.14	283	48
白音华褐煤	0.182	9.43	17.14	7.71	7.71	1.86	3.60	0.67	2.40	1.20	300	52

注:  $X_b$  桥头芳香碳的物质的量分数;  $C_a$  为团簇所包含芳碳的平均碳原子数;  $C_{cl}$  为团簇中的平均碳原子数;  $C_{al}$  为团簇所包含脂碳的平均碳原子数;  $C_p$  为团簇中周碳的平均碳原子数;  $R_a$  为芳香环数;  $\sigma+1$  为配位数;  $P_0$  为簇中总的结合键数;  $N_{BL}$  为簇中桥键及环连接数;  $N_{SC}$  为簇中侧支链数;  $M_w$  为簇的总分子量;  $M_{del}$  为支链的平均分子量。

的大小。根据 Pugmire 等<sup>[12]</sup> 给出的经验公式, 可以计算出大分子团簇中芳碳的平均碳原子数  $C_a$ 。

$$X_b = \frac{1 - \tanh\left(\frac{C - C_0}{m}\right)}{2} X'_b + \frac{1 - \tanh\left(\frac{C - C_0}{m}\right)}{2} X''_b \quad (1)$$

式中,  $X'_b = 1/2 - 3/C$ ;  $X''_b = 1 - \sqrt{6}/\sqrt{C}$ ;  $C_0$  和  $m$  为常数, 分别取 19.57 和 4.15。

式(1)兼顾了环状及线状两种缩合方式。根据芳碳率  $f_a^r$ 、总脂碳  $f_{al}$ 、周碳 ( $f_a^u$ ,  $f_a^p$  及  $f_a^s$  之和) 可以分别计算出  $C_{cl}$ ,  $C_{al}$ ,  $C_p$ 。芳环数  $R_a$  由  $R_a = \frac{1}{2}(C_a - C_p) + 1$  计算得出。由表 5 可见两种褐煤大分子团簇大小基本一致, 元宝山褐煤稍小, 其团簇中平均碳原子数为 16.21, 其中芳碳原子数为 9.24, 脂碳原子数为 6.97, 芳环数为 1.81; 白音华褐煤团簇中平均碳原子数为 17.14, 其中芳碳原子数为 9.43, 脂碳原子数为 7.71, 芳环数为 1.86。

如果定义团簇结合键数为每 100 个碳有  $f_a^p + f_a^s$  个结合键, 则可计算出每个簇中总的结合键数(配位数)  $\sigma+1$ 。簇中原子的结合方式分为两种, 一种为桥键及环状链接 BL, 一种为侧支链连接 SC。假设侧支链的终端为甲基, 则初始未反应键的百分数  $P_0$  可由式(2)计算。

$$P_0 = \frac{f_a^p + f_a^s - f_a^*}{f_a^p + f_a^s} \quad (2)$$

由此可以得到两种褐煤每个团簇中所含的桥键数为  $P_0(\sigma+1)$ , 侧支链数为  $(1-P_0)(\sigma+1)$ 。由表 5

可知, 两种褐煤的这些参数相差不大, 两者均以桥键及环状链接为主, 元宝山褐煤团簇中桥键及环状链接多于白音华褐煤, 而白音华褐煤侧支链稍多。

由元素分析及芳碳率可以计算出芳香簇的总分子量  $M_w$  及侧支链的平均分子量  $M_{del}$ 。

### 3 CPD 热解模拟结果及分析

CPD 模型将煤看作是关联聚合物, 由各种类型和大小不同的团簇(芳香簇、含氧、氮的杂环体系)通过各种类型的桥键连接在一起。热解过程首先从不稳定桥断裂开始, 所生成的活性中间物或者重新连接到活性中心上形成半焦化的稳定桥, 或者通过氢自由基被稳定下来并形成侧链, 最终反应生成轻质气体。该模型用到 4 个煤的化学结构参数, 分别为  $M_{del}$ ,  $M_w$ ,  $P_0$  及  $\sigma+1$ 。采用 CPD 模型, 模拟了元宝山褐煤及白音华褐煤在 1 000 ~ 1 200 °C, 加热速率为 10 000 °C/s 的热解过程。

由图 2 可知, 高温快速热解条件下, 元宝山褐煤及白音华褐煤热解趋势一致, 均随着停留时间的延长而不断析出挥发分。两种褐煤都在很短的停留时间内(100 ms)很快析出大部分的挥发分, 而后挥发分析出速率减慢, 挥发分产率缓慢增加至稳定值。在 1 000, 1 100 °C 时, 250 ms 时挥发分产率仍未达到稳定值, 而在 1 200 °C, 220 ms 后达到稳定值, 温度越高挥发分析出越快, 达到稳定值的时间越短。150 ms 后 3 个温度下, 元宝山褐煤的挥发分产率超过工业分析的挥发分值, 白音华褐煤在 183 ms 后挥发分产率超过工业分析的挥发分值。依据模拟值, 1 000 °C,

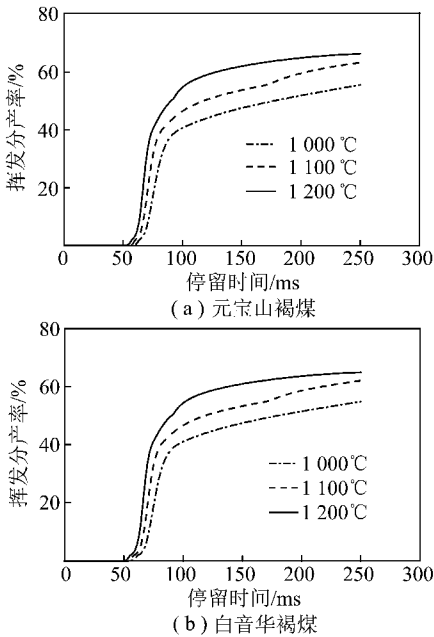


图2 停留时间对元宝山褐煤及白音华褐煤热解实验的影响  
Fig. 2 Effect of residence time on pyrolysis of Baiyinhuo lignite and Yuanbaoshan lignite

250 ms 时元宝山褐煤挥发分产率为 55.56%, 比工业分析值提高了 8.09%, 此时白音华褐煤的挥发分产率为 54.40%, 比工业分析值提高了 4.60%。Dominic B. Genetti<sup>[13]</sup> 对 Beulah Zap 褐煤进行热解实验研究表明, 在 977 °C、停留时间为 240 ms 时, Beulah Zap 褐煤释放出的挥发分为 55%, 比其工业分析值大 5.4%; Steven T. Perry<sup>[20]</sup> 分别对 Yallourn 褐煤及 South Banko 褐煤的热解实验结果表明, 温度为 977 °C、停留时间为 294 ms 时, 两种褐煤挥发分的产率都超过各自的工业分析值, Yallourn 褐煤超过 8.0%, South Banko 褐煤超过 8.7%。本文模拟结果与文献实验结论一致。故认为 CPD 模拟结果是合理的。CPD 理论认为: 控制煤转化的主要变量是  $P_0$  和  $c_0$ ,  $c_0$  为不可断裂的稳定桥键, 故  $(P_0 - c_0)$  为煤结构中的不稳定桥键, 热解过程中, 煤受热发生转化的过程就是不稳定桥键的断裂过程, 不稳定桥键消耗结束时热解停止。不同热解温度对应不同的不稳定桥键百分比。因此不同的热解温度下, 挥发分的最终产率不同。由图 2, 3 均可看出, 随着热解温度的增加, 挥发分最终产率增加。从图 3 可以看出, 挥发分产率随着温度的升高, 析出速率并非呈线性增加, 从 1 000 °C 升高到 1 100 °C 时挥发分析出速率高于从 1 100 °C 升高到 1 200 °C 时。

## 4 结 论

(1) 对元宝山褐煤及白音华褐煤的 $^{13}\text{C}$ -NMR 核

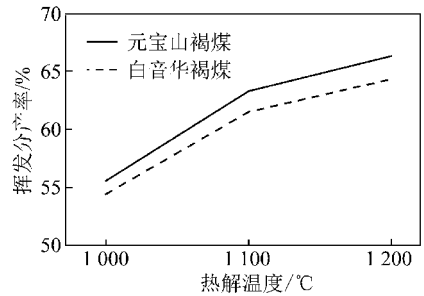


图3 温度对元宝山褐煤及白音华褐煤热解实验的影响

Fig. 3 Effect of temperature on pyrolysis of Baiyinhuo lignite and Yuanbaoshan lignite

磁共振分析表明, 芳碳在褐煤结构中占绝对优势, 元宝山褐煤芳碳率为 63%, 白音华褐煤芳碳率为 60%。两者在  $90 \times 10^{-6} \sim 165 \times 10^{-6}$  内波谱一致, 其芳碳结构基本一致;  $0 \sim 90 \times 10^{-6}$  脂碳部分的波谱表明, 两种褐煤均含有多种不同的脂碳结构, 但是白音华褐煤含有更多的亚甲基及次甲基。

(2) 两种褐煤大分子团簇大小基本一致, 元宝山褐煤稍小, 元宝山褐煤团簇中平均碳原子数为 16.21, 其中芳碳原子数为 9.24, 脂碳原子数为 6.97, 芳环数为 1.81; 白音华褐煤团簇中平均碳原子数为 17.14, 其中芳碳原子数为 9.43, 脂碳原子数为 7.71, 芳环数为 1.86。两者均以桥键及环状链接为主, 元宝山褐煤团簇中桥键及环状链接多于白音华褐煤, 而白音华褐煤则侧支链稍多。

(3) 采用 CPD 模型对元宝山褐煤及白音华褐煤高温快速热解进行模拟, 模拟结果合理。

## 参考文献:

- [1] 傅维镛. 煤燃烧理论及其宏观通用规律[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.  
Fu Weibiao. Universal law for coal combustion theory[M]. Beijing: Tsinghua University Industry Press, 2003.
- [2] 刘淑琴, 靳志伟, 张尚军. 大尺度煤热解多环芳烃生成及排放规律[J]. 煤炭学报, 2012, 37(6): 1039-1045.  
Liu Shuqin, Jin Zhiwei, Zhang Shangjun. Formation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons during large size coal pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(6): 1039-1045.
- [3] 张 凯, 由长福. 褐煤热解平行反应动力学模型研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(17): 26-31.  
Zhang Kai, You Changfu. Research on the parallel reaction kinetic model of lignite pyrolysis[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(17): 26-31.
- [4] 刘铁峰, 房倚天, 王 洋. 煤高温快速热解规律研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(1): 18-22.  
Liu Tieferteng, Fang Yitian, Wang Yang. Rapid pyrolysis of coal at high temperature[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(1): 18-22.

- [5] 张代林,李伟锋,曾涛. 炼焦煤的热解过程研究[J]. 煤炭学报,2012,37(2):323-327.  
Zhang Dailin, Li Weifeng, Zeng Tao. Study on pyrolyzing process of coking coals[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(2): 323-327.
- [6] Wang Junhong, Du Juan, Chang Liping. Study on the structure and pyrolysis characteristics of chinese western coals[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(4): 430-433.
- [7] 应凌俏,曹欣玉,牛志刚. 烟煤热解过程中氮的释放特性研究[J]. 煤炭学报,2004,29(1):101-104.  
Ying Lingqiao, Cao Xinyu, Niu Zhigang. Study on the characteristic of nitrogen release for bituminous coal during pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29(1): 101-104.
- [8] Zhao Y, Serio M A, Bassilakis R, et al. A method of predicting coal devolatilization behavior based on the elemental Composition [A]. 25th Symposium (Int.) on Combustion [C]. Pittsburgh PA, 1994: 553-560.
- [9] Stephen Niksa, Liu Guisu, Robert H Hurt. Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures part I: devolatilization and char oxidation[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29(5): 425-477.
- [10] Fletcher T H, Kerstein A R, Pugmire R J. Chemical percolation model for devolatilization II: temperature and heating rate effects on product yields[J]. Energy and Fuels, 1990, 4(1): 54.
- [11] Fletcher T H, Kerstein A R, Pugmire R J. A chemical percolation model for devolatilization III: chemical structure as a function of coal type[J]. Energy and Fuels, 1992, 6(4): 414.
- [12] Solum M S, Pugmire R J, Grant D M.  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR of argonne premium coals[J]. Energy and Fuels, 1989, 3(2): 187-193.
- [13] Dominic B Genetti. An advanced model of coal devolatilization based on chemical structure[D]. USA: Brigham Young University, 1999.
- [14] 罗隕飞,李文华,陈亚飞. 中低变质程度煤显微组分结构的 $^{13}\text{C}$ -NMR研究[J]. 燃料化学学报,2005,33(5):540-543.  
Luo Yunfei, Li Wenhua, Chen Yafei.  $^{13}\text{C}$ -NMR analysis on different macerals of several low-to-medium rank coals [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(5): 540-543.
- [15] 秦勇,姜波,宋党育. 高煤级煤碳结构 $^{13}\text{C}$ -NMR演化及其机理探讨[J]. 煤炭学报,1998,23(6):634-638.  
Qin Yong, Jiang Bo, Song Danguyu. Characteristics and mechanism on the  $^{13}\text{C}$ -NMR evolution of the carbon structure in the high rank coals[J]. Journal of China Coal Society, 1998, 23(6): 634-638.
- [16] Axelson D E. Solid state nuclear magnetic resonance of fossil fuels [M]. Brentwood: Multiscience Canada Press, 1985.
- [17] 王三跃. 褐煤结构的分子动力学模拟及量子化学研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2004: 50-51.  
Wang Sanyue. Study of lignite structure by molecular dynamics simulation and quantum chemistry[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004: 50-51.
- [18] Dirk V Franco, Jan M Gelan, Henri J Martens. Characterization by  $^{13}\text{C}$  CP/MAS n. m. r. spectroscopy of the structural changes in coals after chemical treatments[J]. Fuel, 1991, 70(7): 811-817.
- [19] 陶著. 煤化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 153.  
Tao Zhu. Coal chemical [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 153.
- [20] Steven T Perry. A global free-radical mechanism for nitrogen release during coal devolatilization based on chemical structure[D]. USA: Brigham Young University, 1999.