中国光学（中英文） Chinese Optics 核心期刊

结合TG-TDLAS的煤热解反应毒性的评估

孟星星 康文运 王庚乾 李琳 田亚莉 郭古青 刘强 邱选兵 李传亮

Assessment of the toxicity of coal pyrolysis reaction in combination with TG-TDLAS

MENG Xing-xing, KANG Wen-yun, WANG Geng-qian, LI Lin, TIAN Ya-li, GUO Gu-qing, LIU Qiang, QIU Xuan-bing, LI Chuan-liang

引用本文:
孟星星, 康文运, 王庚乾, 李琳, 田亚莉, 郭古青, 刘强, 邱选兵, 李传亮. 结合TG-TDLAS的煤热解反应毒性的评估[J]. 中国光学, 2025, 18(2): 333-342. doi: 10.37188/CO.2024-0128
MENG Xing-xing, KANG Wen-yun, WANG Geng-qian, LI Lin, TIAN Ya-li, GUO Gu-qing, LIU Qiang, QIU Xuan-bing, LI Chuan-liang. Assessment of the toxicity of coal pyrolysis reaction in combination with TG-TDLAS[J]. *Chinese Optics*, 2025, 18(2): 333-342. doi: 10.37188/CO.2024-0128

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CO.2024-0128

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于可调谐半导体激光吸收光谱的氧气浓度高灵敏度检测研究

Research on highly sensitive detection of oxygen concentrations based on tunable diode laser absorption spectroscopy

中国光学（中英文）. 2023, 16(1): 151 https://doi.org/10.37188/CO.2022-0029

光致热弹光谱气体检测技术研究进展

Research progress of gas detection based on laser-induced thermoelastic spectroscopy

中国光学（中英文）. 2023, 16(2): 229 https://doi.org/10.37188/CO.2022-0137

制冷型被动式消热差红外光学系统设计

Passive athermalization design of a cooled infrared optical system

中国光学（中英文）. 2023, 16(4): 853 https://doi.org/10.37188/CO.2022-0205

基于光机热集成分析的大规模拼接焦面误差分配

Large-scale splicing focal plane error distribution based on optical-structural-thermal integration analysis

中国光学（中英文）. 2022, 15(5): 1000 https://doi.org/10.37188/CO.2022-0094

线扫描虚拟结构调制共聚焦显微成像

Line-scanning confocal microscopic imaging based on virtual structured modulation

中国光学（中英文）. 2021, 14(2): 431 https://doi.org/10.37188/CO.2020-0120

二维过渡金属硫族化合物中的缺陷和相关载流子动力学的研究进展

Progress on defect and related carrier dynamics in two-dimensional transition metal chalcogenides

中国光学（中英文）. 2021, 14(1): 18 https://doi.org/10.37188/CO.2020-0106

文章编号　2097-1842(2025)02-0333-10

结合 TG-TDLAS 的煤热解反应毒性的评估

孟星星[1], 康文运[2], 王庚乾[1], 李　琳[1], 田亚莉[1], 郭古青[1], 刘　强[3], 邱选兵[1*], 李传亮[1]
（1. 太原科技大学 应用科学学院 山西省精密测量与在线检测装备工程研究中心
山西省光场调控与融合应用技术创新中心, 山西 太原 030024;
2. 北京跟踪与通信技术研究所, 北京 100089;
3. 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所
中国科学院大气光学重点实验室, 安徽 合肥 230031）

摘要: 为构建一套基于热重-可调谐半导体激光吸收光谱(TG-TDLAS)技术的煤热解 HCN 气体浓度检测系统, 并结合波长调制技术进一步提高系统的稳定性和灵敏度, 本文利用 HCN 在波长 1 531 nm 处具有较高吸收强度且受烟气中常见气体干扰较小的特性, 通过二次谐波信号处理获取 HCN 浓度信息。采用高精度的流量控制器, 利用 99% 标准氮气稀释配比得到 5×10^{-6} mol/mol 到 20×10^{-6} mol/mol 的 HCN, 最后对测量数据进行校准。实验结果表明, HCN 的线性相关系数 R^2 为 0.997 8。基于该实验装置, 深入探讨了不同煤种、升温速率和煤粒径大小对热解的影响, 以及煤样失重率与 HCN 浓度释放量的关系。分析了 3 种不同煤化程度煤种的挥发分中 HCN 的释放特性和非等温热解动力学。通过划分热解温度阶段, 建立了热解动力学模型, 并计算不同煤种在不同升温速率下的活化能和频率因子。结果表明, HCN 释放量与煤种煤化程度及含氮量密切相关, 煤化程度越低, 含氮量越高, 其 HCN 释放量越多。在固定的热解终温下, 升温速率的增加会导致 HCN 释放量的增多。随着煤样粒径的减小, 热解反应释放 HCN 的时间会相对滞后, 且 HCN 浓度有所减少。不同热解阶段 HCN 浓度释放量与煤样失重率之间存在不同的对应关系, 热解反应越剧烈, HCN 浓度释放量与煤样失重率的比重越大。本研究为进一步评估煤热解反应过程中 HCN 的毒性提供了重要的实验基础。

关　键　词: TG-TDLAS; 煤热解; 波长调制; 热解动力学
中图分类号: TP394.1;TH691.9　**文献标志码:** A　**doi:** 10.37188/CO.2024-0128　**CSTR:** 32171.14.CO.2024-0128

收稿日期: 2024-07-10; **修订日期:** 2024-08-05

基金项目: 国家重点研发计划(No. 2023YFF0718100); 国家自然科学基金(No. 62475182, No. 52076145, No. 12304403); 山西省科技创新人才团队专项资助(No. 202304051001034); 山西省重点研发计划(No. 2023021501010); 山西省留学人员科技活动项目(No. 20230031); 山西省省筹资金资助回国留学人员科研资助项目(No. 2023-151); 山西省基础研究计划(No. 202303021221147, No. 202203021222204 & No. 202303021212224); 山西省科技合作交流专项(No. 202304041101022); 江淮前沿技术协同创新中心追梦基金课题(No. 2023-ZM01C002); 太原科技大学科研启动基金(No. 20222121, No. 20232033); 山西省科研实践创新类项目(No. 2023KY667)

Supported by National Key R&D Program of China (No. 2023YFF0718100); National Natural Science Foundation of China (No. 62475182, No. 52076145, No. 12304403); Special Funding for Shanxi Provincial Science and Technology Innovation Talent Team (No. 202304051001034); Key R & D Program of Shanxi Province (No. 2023021501010); Science and Technology Activities Project for Overseas Students in Shanxi Province (No. 20230031); Shanxi Provincial Fund-raising Funding Project for Returning Overseas Students (No. 2023-151); Basic Research Program of Shanxi Province (No. 202303021221147, No. 202203021222204, No. 202303021212224); Shanxi Provincial Science and Technology Cooperation and Exchange Project (No. 202304041101022); JAC Frontier Technology Collaborative Innovation Center Dream Fund Project (No. 2023-ZM01C002); Taiyuan University of Science and Technology Research Start-up Fund (No. 20222121, No. 20232033); Shanxi Provincial Scientific Research Practice Innovation Project (No. 2023KY667)

Assessment of the toxicity of coal pyrolysis reaction in combination with TG-TDLAS

MENG Xing-xing[1], KANG Wen-yun[2], WANG Geng-qian[1], LI Lin[1], TIAN Ya-li[1], GUO Gu-qing[1], LIU Qiang[3], QIU Xuan-bing[1*], LI Chuan-liang[1]

（1. *Shanxi Province Engineering Research Center of Precision Measurement and Online Detection Equipment*, *Shanxi Center of Technology Innovation for Light Manipulations and Applications*, *School of Applied Science*, *Taiyuan University of Science and Technology*, *Taiyuan* 030024, *China*;

2. *Beijing Institute of Tracking and Telecommunications Technology*, *Beijing* 100089, *China*;

3. *Key Laboratory of Atmospheric Optics*, *Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics*, *Hefei Institutes of Physical Science*, *HFIPS*, *Chinese Academy of Sciences*, *Hefei* 230031, *China*）

* *Corresponding author*, *E-mail*: *qiuxb@tyust.edu.cn*

Abstract: In order to construct a coal pyrolysis HCN gas concentration detection system based on thermogravimetry-tunable diode laser absorption spectroscopy (TG-TDLAS) technology, and improve the stability and sensitivity of the system by combining wavelength modulation technology. In this paper, we take advantage of the characteristics of HCN with high absorption intensity at wavelength 1 531 nm and less interference by common gases in the atmosphere, the HCN concentration information is obtained by second harmonic signal processing. A high-precision flow controller is used to obtain HCN from 5×10^{-6} mol/mol to 20×10^{-6} mol/mol using a 99% standard nitrogen dilution ratio, and the measurement data is calibrated. The experimental results show that the linear correlation coefficient R_2 of HCN reaches 0.997 8. Then, the effects of different coal types, heating rate, and coal particle size on pyrolysis are discussed, as well as the relationship between the coal samples' weight loss rate and the amount of HCN concentration released. The release characteristics of HCN and the nonisothermal pyrolysis kinetics in the volatile matter of three coal types with different coalification degrees are analyzed. A pyrolysis kinetic model was established by dividing the pyrolysis temperature stages, and the activation energy and frequency factors of varying coal types at different heating rates are calculated. The results show that the HCN emission is closely related to the degree of coalification and nitrogen content of coal types. The lower the degree of coalification, the higher the nitrogen content and the more HCN emitted. Under the fixed pyrolysis final temperature, an increase in the heating rate will increase the amount of HCN released. With the decrease in coal particle size, the time of HCN release from the pyrolysis reaction will be delayed, and the HCN concentration will decrease. There was a different correspondence between the release of HCN concentration and the coal samples' weight loss rate in different pyrolysis stages. The more intense the pyrolysis reaction, the greater the proportion of HCN concentration released to the coal samples' weight loss rate. This study provides an important experimental basis for further evaluation of the toxicity of HCN during coal pyrolysis reactions.

Key words: TG-TDLAS; coal pyrolysis; wavelength modulation; pyrolysis kinetics

1 引 言

煤炭是目前中国的主要能源，而且预计未来数十年仍将如此。然而，受限于现有的转化利用技术，煤炭在转化及燃烧利用过程中所造成的环境污染，尤其是由煤中氮分所引起的污染，对全球生态系统构成了严重威胁，这也成为限制煤炭开

发利用的关键因素。煤炭是否能持续使用, 取决于其对环境的负面影响能否有效减少。

煤在气化过程中产生的 HCN 威胁到气化系统的长期安全稳定运行。热解过程中也会形成 NH_3、HCN 和 HNCO 等氮污染物。由于煤的化学结构极为复杂, 加之对煤中氮形态转化规律的认识不足, 至今未能定量掌握煤中氮与挥发分氮形态之间的确切关系[1]。无论是气化还是燃烧, 热解都是不可或缺的一环, 因此深入研究煤热解过程中 HCN 的转化机制, 对探索氮污染物的控制方法具有极其重要的意义, 并为煤的清洁利用提供科学依据[2-3]。

煤热解过程中, 诸多变量如温度、气氛和加热速率等都会对氮的转化率产生显著影响[4-6]。根据美国国家职业安全与健康研究所(NIOSH)的规定, 在未采取呼吸保护装置的情况下, HCN 浓度在任何时候都不得超过推荐的空气中接触限值(REL), 即 4.7×10^{-6} mol/mol。HCN 被认为是一种剧毒的窒息性气体, 其直接致害浓度(IDLH)限值设定为 50×10^{-6} mol/mol[7]。因此, 探究热解过程中 HCN 的转化规律, 需要精确监测其在热解过程中的浓度变化。

现有的热解研究技术以升温热重法为主。2010 年, Sun[8] 等人利用热重分析仪和傅立叶变换红外光谱(TGA-FTIR)联用仪研究了煤气化产物的释放特性, 指出颗粒越小, 挥发分释放越快, HCN 的释放速度越快。2012 年, Yuan[9] 等人在滴式高频加热炉中进行快速热解实验, 研究了温度和煤阶对燃料氮转化为主要氮产物的影响, 指出在煤快速热解初期, HCN 可以直接从煤中释放出来, 提高热解温度可以降低煤快速热解过程中的半焦氮产率。2015 年, Liu[10] 等人在固定床中进行超细煤粉的低热速热解实验, 研究了煤热解过程中含氮物的形成机理, 发现 CO_2 的气化作用增强了焦炭-氮向 HCN 的转化。2016 年, Song[11] 等人采用热重-傅立叶变换红外光谱联用技术(TG-FTIR)研究了中国不同矿种中 4 种典型低阶煤的热解特性和热解动力学。发现低阶煤的 TG 和 DTG 曲线可分为 5 个阶段, 中间 3 个阶段(缓慢热解阶段、快速热解阶段和缩聚阶段)是主要的热解过程。热解反应主要发生在快速热解阶段。同年, Xu[12] 在配有傅立叶变换红外分析仪的固定床反应器中, 在 N_2 和 CO_2 气氛下进行了快速热解试验, 指出较高的温度可以提高燃料氮在半焦中的 HCN 的转化率。2023 年, Mi[13] 基于热重-质谱联用技术研究了煤种和煤粒度对热解的影响, 指出煤的粒径越大, 传热克服的阻力越大, 传热速度越慢, 热解活化能也随之增大。然而以上技术仅能对热解产物组分进行定性分析, 无法定量分析热解产物, 且对环境因素的变化非常敏感, 需要保持稳定的环境条件。与上述技术相比, 可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术因具有较低的系统复杂性、优越的鲁棒性以及较低的成本, 显示出较大优势[14-16]。

本文基于 TG-TDLAS 联用技术和波长调制技术搭建了一套 HCN 气体浓度测量装置, 并对不同煤种的热解特性和动力学进行了研究。通过计算得到不同煤种不同升温速率下各温度阶段的气相活化能和频率因子, 并且通过分析吸收光谱反演出煤热解过程中的 HCN 浓度, 得到不同条件下 HCN 浓度释放的变化关系, 进而推演出煤中氮的演化规律。

2　实验原理与检测装置

2.1　煤热解反应动力学的建立

研究煤热解动力特性对探索氮污染物的控制方法具有重要意义[11,17]。针对煤热解过程, 采用升温热重法, 时间 t 与温度 T 呈线性关系, 表示为:

$$T = T_0 + \beta t \quad , \tag{1}$$

式中 T_0 为样品初始温度, β 为升温速率且 $\beta = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$。煤热解动力学关系式为:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{\beta}K(T)f(\alpha) \quad , \tag{2}$$

式中 $K(T)$ 是反应速率常数, $f(\alpha)$ 取一级反应模型, 即 $f(\alpha) = 1-\alpha$, 表示反应速率与反应物浓度成正比, α 为热解转换率, 可用失重法表示为:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad , \tag{3}$$

其中, w_0 为试样原始质量 (mg), w_t 为试样在某一时刻的质量 (mg), w_f 为试样热解终点时的剩余质

量 (mg)。根据 Arrhenius 提出的阿伦尼乌斯方程:

$$K(T) = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad , \tag{4}$$

其中, A为指前因子, 也称频率因子 (min^{-1}), E为活化能 (J/mol), R为摩尔气体常量, 其数值为 8.314 J/(mol·K)。由式 (2) 和式 (4) 得到热解的反应动力学方程:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \quad . \tag{5}$$

使用不同的数学处理方法, 并重新整理方程。将转换函数与温度函数相结合, 用 Doyle 积分近似表达式简化温度积分函数, 建立温度积分方程并对方程两边取对数, 得到:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5.330\,8 - \frac{1.051\,6E}{RT} \quad . \tag{6}$$

将转换函数与温度函数相结合, 其中 $\ln(-\ln(1-\alpha))$与 $-1/T$存在线性相关性。因此, 活化能E和频率因子A可以分别由回归线的斜率和截距计算。

2.2 检测装置

煤热解检测系统如图 1(彩图见期刊电子版) 所示, 由驱动电路控制系统、吸收光谱测量系统和煤热解气体环境模拟系统三部分组成。

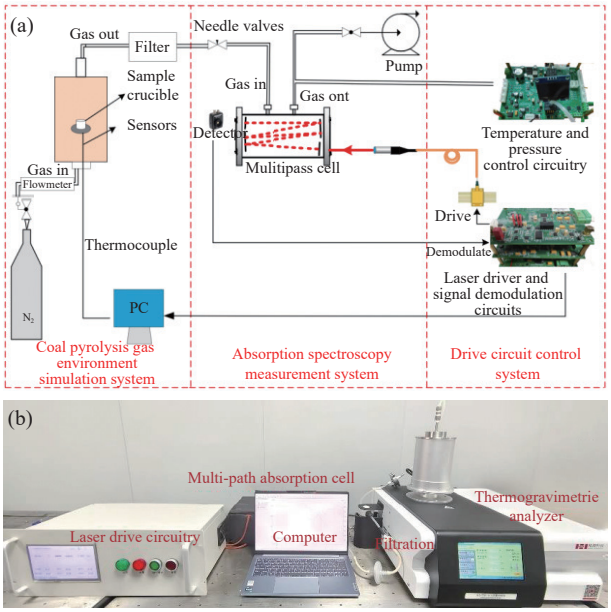


图 1 煤热解 HCN 检测系统的 (a) 系统原理图及 (b) 系统实物图

Fig. 1 (a) Schematic diagram and (b) physical diagram of the coal pyrolysis HCN detection system

图 1 中, 激光驱动电路控制系统采用自制电路板驱动模块产生频率为 1 Hz、扫描范围为 8 mA 的扫描信号, 其和调制模块产生的频率为 1.8 kHz、调制幅度为 50 mV的高频正弦信号通过加法器模块叠加。实验中采用中心波长为 1.531 μm 的分布式反馈激光器, 设置激光器的工作温度为 23.5 °C, 中心电流为 60 mA, 使得激光器输出的中心波长与 HCN 吸收线对应。吸收光谱测量系统使用光纤准直器对激光准直聚焦, 待测气体通过进气口输送到 Herriott型长光程气体吸收池中。光程池全长 0.113 m, 采用圆柱形空心玻璃作为腔体, 腔壁厚度为 1 mm, 在腔体一侧刨开两个直径为 6 mm 的圆孔作为光程池的进气口和出气口, 将两个反射率为 99.99% 且直径与腔体一致的反射镜通过胶水与腔体两边粘合起来使其气密性符合测量要求。通过调节反射镜一面的入射光使两个反射镜面上呈现大小一致的 7 个光环。经测量其反射 250 次, 有效光程为 28 m。煤热解气体环境模拟系统使用热重分析仪对待测煤样进行加热。该装置主要由自动天平、传感器、坩埚和热电偶组成。经过改装的炉盖外接到光程池, 将 TGA 样品加热产生的气体通入光程池中以检测 HCN 浓度。在实验开始前, 称取 150 mg 样品并置于坩埚中。将坩埚放置在与传感器连接的托盘上, 该传感器可有效记录样品的质量变化。通过热电偶记录实时温度。计算机实时接收温度和质量变化信号。在实验过程中, N_2 用作载气, 在一定温度下释放出的气体通过过滤装置过滤掉其它杂质气体和烟气, 再通过流速控制阀输入到长光程气体吸收池中。在光程池内通过电路板气压显示模块将待测气体压强显示到液晶显示屏上。激光器输出的激光信号通过光纤传输, 采用光纤准直器对激光准直聚焦, 然后输送到长光程气体吸收池中, 来回多次反射后出射到光电探测器上。探测器将输出的光信号转换成电信号, 将微弱信号前置放大输入电路板解调模块进行处理, 解调后的二次谐波信号通过电路板数据采集模块进行数据采集, 最后对数据处理得出 HCN 的浓度。

3 实验分析与结论

3.1 吸收谱线的选择

为了提高 HCN 气体的检测精度, 在选择最

佳吸收带的同时要避免相邻谱线的干扰以及排除其他气体成分的影响。本实验中设置温度 65 °C、压强 24 kPa、浓度 20×10^{-6} mol/mol、光程 28 m 的条件为基准, 选取 1 531.154 nm 处的吸收线用于 HCN 浓度的检测, 结果如图 2 所示。HCN 在 1 531.154 nm 处的吸收谱线具有较好的 Lorenz 线型, 且吸收强度较高。

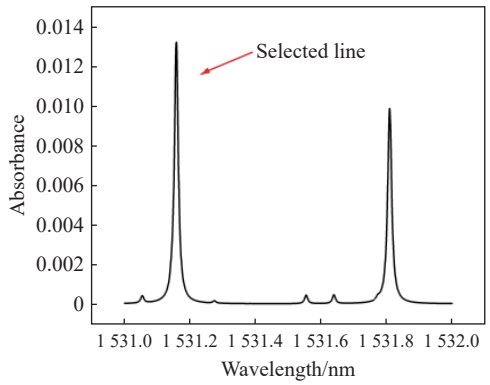


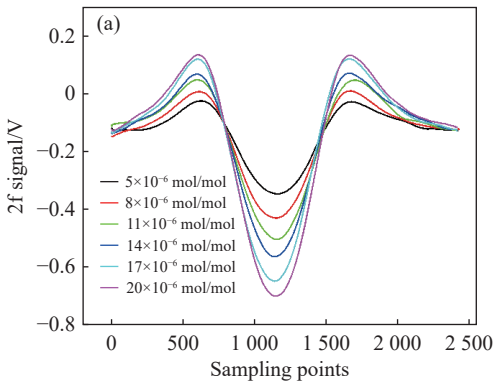
图 2　HCN 在 1 531.154 nm 附近的吸收谱线

Fig. 2　Absorption line of HCN around 1 531.154 nm

3.2　检测装置校准

实验通过不同标准浓度的 HCN 气体来校准检测装置, 使用 N_2 将标准浓度为 20×10^{-6} mol/mol 的 HCN 进行稀释。当压强为 24 kPa 时, 通过控制混合气体中 N_2 的含量配置了 6 种不同浓度的 HCN 气体。在光程池中依次通入浓度为 5×10^{-6} mol/mol 到 20×10^{-6} mol/mol 的 HCN 进行测量, 得到不同浓度下的 HCN 气体吸收信号, 如图 3(a)(彩图见期刊电子版)所示。

当有效光程、气体压强以及吸收强度等参数一定时, 气体浓度与二次谐波信号 (WMS-2f) 的幅值之间呈线性关系, 如图 3(b) 所示。



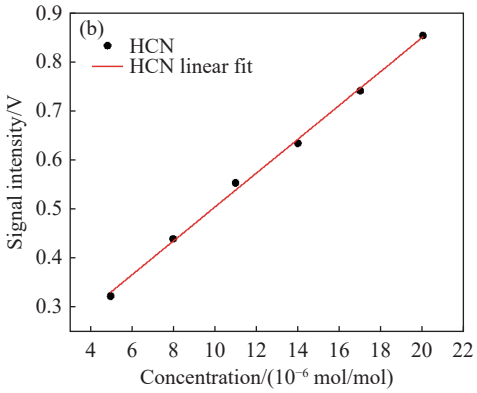


图 3　(a) 在 5×10^{-6}~20×10^{-6} mol/mol 范围 HCN 的光谱吸收曲线; (b) HCN 信号强度随浓度变化的线性关系

Fig. 3　(a) Spectral absorption curves of HCN in the 5×10^{-6}-20×10^{-6} mol/mol range; (b) linear relationship of HCN signal intensity as a function of concentration

其线性拟合公式为:

$$y = 0.034\,59x + 0.157\,91 \quad , \qquad (7)$$

其中, x 为待测气体浓度, y 为待测气体的二次谐波信号幅值。通过采集二次谐波信号的幅值, 可以反演 HCN 浓度。如图 3(b) 所示, 其相关系数 R^2 为 0.997 8, 具有良好的线性度。

3.3　煤热解过程中 HCN 在线测量

单次实验煤样用量约为 150 mg, 温度范围为室温 ~ 900 °C, 控制气体流速为 150 mL/min, 选取 3 种不同煤化程度的煤样在以下 3 种条件下进行对比实验:

(1)粒径大小均为 80 目的同种煤样(烟煤)在 3 种升温速率(10 °C/min, 20 °C/min 和 30 °C/min)下的对比实验。

(2)粒径大小均为 80 目且相同升温速率的不同煤样(褐煤, 烟煤和无烟煤)的对比实验。

(3)相同升温速率同种煤样(烟煤)在不同粒径大小(80 目, 150 目和 200 目)的对比实验。

表 1 给出了煤样的工业分析结果。在电子天平上称取质量约 150 mg 的煤样放入 TGA-1 型热重分析仪的坩埚中, 启动升温控制程序并设置相关参数。其升温过程分为两个阶段: 第一阶段温度为室温 ~ 100 °C, 每组实验以流量为 150 mL/min 的流速吹扫 N_2 约 30 min; 第二阶段温度为 100 °C ~ 900 °C, 其中 500 °C, 600 °C, 700 °C 分别设置 5 min 的恒温时间。每次实验分别改变升温速率、煤样种类或煤样粒径大小等条件, 气

体流量仍为 150 mL/min，热解终温为 900 °C。

表 1 不同煤种的工业分析结果

Tab. 1 Industrial analysis results of different coal types

	全硫/S_{td}	灰分/ A_d	挥发分/V_{daf}
山西褐煤	1	26	33
山东烟煤	1.95	9.59	31.32
山东无烟煤	3.85	13.1	10.19

3.3.1 升温速率对热解过程的影响

首先在 10、20、30 °C/min 升温速率下研究了烟煤热解过程中释放的 HCN 气体浓度。HCN 浓度变化曲线如图 4(彩图见期刊电子版)所示。以 30 °C/min 升温速率为例，热解过程一般分为三个阶段[11]：①在 HCN浓度释放曲线第一个峰值出现之前的热解过程，该过程处于缓慢热解阶段，此阶段煤样释放出水分和吸附气体，并产生少量 HCN 气体。②当 HCN 气体浓度达到第一个峰值时，热解过程进入快速热解阶段，此阶段发生大量剧烈的热解反应，生成包括烃类、CO_2、CO、HCN 在内的小分子量气体组成的挥发物，此外，还形成了焦油和半焦。③当 HCN气体浓度出现第二个峰值时，此时发生快速缩聚反应，半焦转变为焦炭，HCN 气体进一步释放，并伴有 H_2 和 CH_4 的产生，此时，析出的焦油量极少且有焦炭产生。

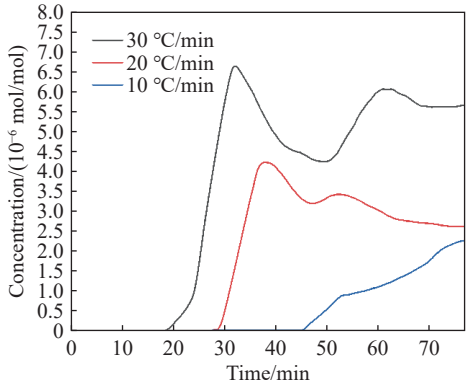


图 4 烟煤在不同升温速率下释放的 HCN 浓度变化

Fig. 4 Changes in HCN concentrations released by bituminous coal at different heating rates

进一步研究发现，升温速率越高，HCN 浓度释放量越大。改变升温速率，HCN 浓度释放曲线有显著变化，且随着温度的升高，不同升温速率下的释放峰值有明显差异。具体而言，在升温速率为 30 °C/min 时，烟煤 HCN 最大释放量为 7.1×10^{-6} mol/mol。升温速率为 20 °C/min 时，HCN 最大释放量为 4.3×10^{-6} mol/mol。升温速率为 10 °C/min 时，HCN 释放量最低，最大仅为 2.4×10^{-6} mol/mol。这些结果表明，在较高的加热速率下，热解反应更剧烈，C-CN 键的裂解更为严重，导致释放出更多的 HCN[10]。升温速率为 20 °C/min 和 30 °C/min 时，HCN 释放趋势相似，但在时间上并不同步，而在 10 °C/min 的实验中，HCN 的释放相对滞后且量较少，这归因于煤热解是一个吸热过程，需要一定的时间才能完全热解，在同一温度范围下，升温速率越快，热解反应的时间就相应缩短，出现“热滞后”现象[18]。

3.3.2 煤种的影响

在升温速率为 20 °C/min 时，研究不同煤种对热解过程中 HCN 产量的影响。如图 5(彩图见期刊电子版)所示，HCN 浓度变化曲线揭示了褐煤在热解过程中最先释放 HCN，烟煤次之，无烟煤释放时间最晚。这一现象主要受煤样煤化程度的影响，煤化程度越高，其化学结构越稳定，越不容易发生热解反应。三种煤样在热解过程中的 HCN 浓度释放曲线趋势不同，表明了 HCN 来源于相对不稳定的含氮结构[19]。此外，三种煤样热解的初始温度和热解速率达到峰值时的时间也不同，这进一步证明了随着煤化程度的提高，其热解初温和热解速率达到峰值的温度也随之升高。在 HCN 释放量方面，褐煤最少，这与其元素成分有关，因为褐煤含氮量最低。相比之下，烟煤的 HCN 释放量略高于无烟煤，这是煤化程度与煤样成分共同影响的结果。

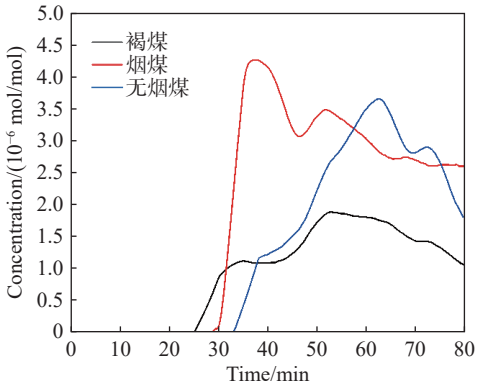


图 5 3 种煤样在升温速率为 20 °C/min 下释放的 HCN 浓度变化

Fig. 5 Concentration variation of HCN released from three coal samples at a heating rate of 20°C/min

3.3.3　煤样粒径大小的影响

已有研究结果表明, 煤的粒径大小对煤热解过程有一定的影响[20]。为了探讨这一影响, 本文选取了三种不同粒径的烟煤(80 目、150 目和 200 目), 在升温速率为 30 °C/min 的条件下进行实验。

如图 6(彩图见期刊电子版)所示, 随着煤样粒径的减小, 热解过程中释放 HCN 的时间相应滞后。这表明煤样的粒径大小可以影响热解的初始温度, 即粒径越小, 煤样密度越大, 热解初温越高。在热解过程中, 挥发分主要是气体, 煤颗粒间会出现膨胀现象, 随着温度的升高, 煤颗粒软化并生成质变体, 阻碍了挥发分气体从煤颗粒表面向外部气相的扩散。对于粒径较小的煤粒, 颗粒间隙过小会增加挥发分与新半焦的二次反应, 使挥发分向外部气相的释放减少。相反, 大颗粒之间的间隙较大, 在加热热解过程中会有剧烈破碎的倾向, 使挥发分更容易扩散到外部气相中[21]。因此, 具有较大粒径煤样在热解过程中表现出更高的 HCN 气体浓度释放量, 但这并不意味着粒径大的煤样热解过程比较容易进行。

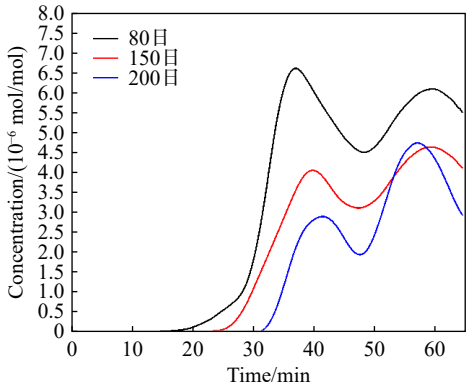
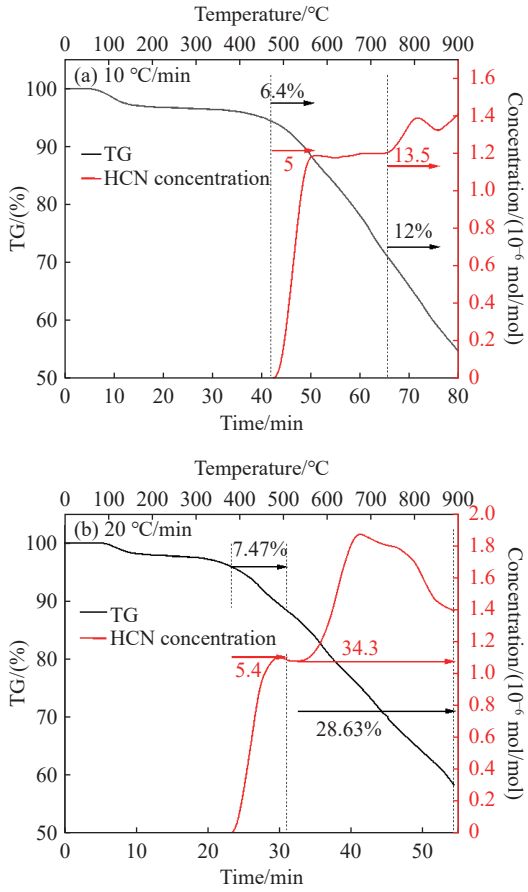


图 6　不同粒径的烟煤在升温速率为 30 °C/min 下的浓度变化

Fig. 6　Concentration variation of bituminous coal with different particle sizes at a heating rate of 30°C/min

3.4　煤热解过程中 TG 与 HCN 浓度释放对应关系

研究了在 3 种升温速率(10 °C/min、20 °C/min 和 30 °C/min)下褐煤热失重及 HCN 浓度释放曲线, 结果如图 7(彩图见期刊电子版)所示。可见, 褐煤的质量在 90 °C 时开始减少, 在 330 °C 之前的升温过程属于干燥阶段。这一阶段, 煤样内部水分及煤样颗粒缝隙内的游离气体受热挥发, 样品失重率在 0.35%~3.59% 之间。随着升温速率的增加, 煤样发生热解反应的起始温度变低, 当升温速率为 10 °C/min 时, 起始温度为 470 °C; 当升温速率为 20 °C/min 时, 起始温度降为 380 °C; 当升温速率为 30 °C/min 时, 起始温度进一步降至 330 °C。这一现象表明, 升温速率会在很大程度上影响煤样发生热解的起始温度。随着煤样温度的升高, 煤样失重增大, HCN 浓度持续积累, 当达到第一个峰值时, 褐煤在 3 种升温速率下的失重率分别为 6.4 %、7.47 % 和 5.46 %, 其失重过程中产生的 HCN 浓度总量分别为 5×10^{-6} mol/mol、5.4×10^{-6} mol/mol 和 4.2×10^{-6} mol/mol。此过程为缓慢热解阶段, 在该阶段煤样质量每失重 1 % 会产生 0.7×10^{-6}~0.8×10^{-6} mol/mol 的 HCN气体。在第二个峰值区, HCN 浓度再次增大, 其产生的 HCN 浓度总量分别为 13.5 $\times10^{-6}$ mol/mol、34.3×10^{-6} mol/mol 和 16.9×10^{-6} mol/mol, 对应失重比分别为 12 %、28.63 % 和 9.78 %, 此区间热解反应更加剧烈, 煤样失重率更高, 此过程发生了快速热解反应, 在此阶段每失重 1 % 会产生 1.2×10^{-6} mol/mol 的 HCN 气体。



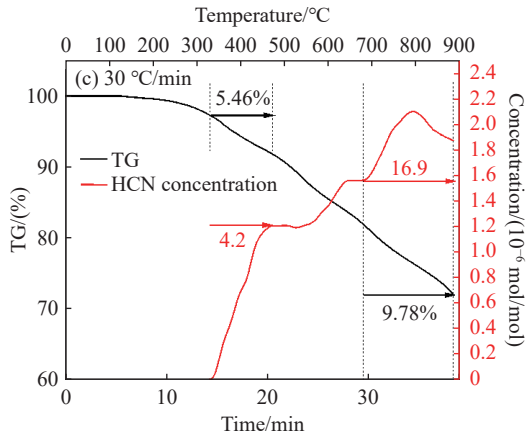


图 7 褐煤在 3 种升温速率下的浓度及热失重变化

Fig. 7 Changes in concentration and thermal weight loss of lignite at three heating rates

3.5 动力学参数计算

由于煤热解反应主要发生在快速和慢速热解两个阶段，因此对比文献 [11,13] 计算了此两个阶段的活化能 E 和频率因子 A，如表 2 所示。

表 2 不同煤种在不同升温速率下的热解动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters of pyrolysis of different coal types at different heating rates

煤种	β, °C/min	T, °C	E, kJ/mol	A, min^{-1}	R^2
褐煤	10	421~654	14.875	12.018	0.932
		654~899	29.092	109.600	0.933
	20	409~632	9.667	5.898	0.975
		632~880	25.396	141.629	0.968
	30	453~647	22.932	107.295	0.931
		647~894	30.971	458.678	0.951
烟煤	10	420~640	27.519	133.482	0.990
		640~870	31.750	244.656	0.965
	20	443~661	22.617	103.486	0.975
		661~890	27.552	182.316	0.942
	30	460~643	20.100	114.484	0.933
		643~890	27.061	369.150	0.941
无烟煤	10	475~708	44.614	1 163.052	0.959
		708~890	43.431	653.392	0.950
	20	481~648	45.240	2 450.536	0.942
		650~890	37.665	670.213	0.949
	30	480~650	42.587	2 383.327	0.927
		650~890	37.556	1 024.036	0.931

褐煤、烟煤和无烟煤在不同升温速率下随着煤化程度的增加，其发生热解反应所需的活化能逐渐增大。褐煤、烟煤快速热解阶段的活化能和频率因子均高于慢速热解阶段。这是因为煤热解主要发生在快速热解阶段，此阶段煤样失重速率最大，而失重速率由频率因子确定。热解过程中，较高升温速率的活化能高于较低升温速率的活化能。这是因为在挥发物释放和大量焦油析出的过程中，更多的化学键断裂，因此需要大量的活化能，这与文献 [22] 所得到的结论一致。而无烟煤热解过程的活化能与褐煤、烟煤要高很多，原因在于无烟煤煤化程度高，不容易发生反应，需要更多的活化能才能发生热解反应。同时，升温速率的增加也会影响热解反应所需的活化能和频率因子，升温速率越大，热解反应越剧烈，频率因子也就越大。

4 结 论

本文介绍了一种基于 TG-TDLAS 技术的煤热解过程中 HCN 气体浓度检测系统。选择 1 531.15 nm 附近的吸收线作为检测谱线，有效规避了大气中常见气体成分的干扰。应用波长调制技术，系统的检测精度与稳定性得到了显著提升。实验中利用流量控制器精确配比不同浓度的 HCN 气体对它们进行测量，并拟合出 HCN 信号强度随浓度变化的线性关系。研究结果表明，二次谐波信号幅值与各个浓度 HCN 气体之间呈现出良好的线性关系。此外，通过对比分析不同煤种、升温速率及粒径大小条件下煤热解过程中 HCN 释放量的变化规律，得到了不同升温速率下的失重率和 HCN 浓度释放量之间的关系。HCN 浓度的释放与煤样的煤化程度、粒径大小及含氮量等内在因素密切相关，同时也受到外部因素如温度、升温速率、气体氛围等的影响。该检测系统能对煤热解过程中 HCN 的毒性进行实时在线评估，从而有助于防范和降低 HCN 泄漏的潜在风险。这些研究成果为有效控制煤热解过程中氮的释放提供了理论依据和实验支持，对于优化热解工艺、改善环境质量具有重要意义。

参考文献：

[1] WANG Z H, ZHANG J Y, ZHAO Y C, *et al*.. Relationship between nitrogenous species in coals and volatile nitrogen-

containing yields during pyrolysis[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2012, 7(1): 124-130.

[2] YUAN SH, ZHOU ZH J, LI J, *et al*.. HCN and NH_3 (NO_x precursors) released under rapid pyrolysis of biomass/coal blends[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92(2): 463-469.

[3] ZHANG J L, CHEN W S, YANG H M, *et al*.. Formation of NH_3 during temperature-programmed and isotherm pyrolysis of different rank coals[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(13): 7571-7574.

[4] HE Q, CHENG CH, ZHANG X SH, *et al*.. Insight into structural evolution and detailed non-isothermal kinetic analysis for coal pyrolysis[J]. *Energy*, 2022, 244: 123101.

[5] WU Y N, TAO SH, WANG ZH H, *et al*.. Effect of pyrolysis atmospheres on gaseous products evolution of coal pyrolysis at high temperature[J]. *Fuel*, 2024, 366: 131336.

[6] 张莹, 赵浩成, 李挺, 等. 不同热解升温速率下烟煤热解焦结构特性及其气化反应性的研究[J]. 广东化工, 2023, 50(6): 35-38,92.
ZHANG Y, ZHAO H CH, LI T, *et al*.. Study on structure and gasification reactivity of char from different pyrolysis heating rates[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2023, 50(6): 35-38,92. (in Chinese).

[7] GHANEKAR S, HORN G P, KESLER R M, *et al*.. Quantification of elevated hydrogen cyanide (HCN) concentration typical in a residential fire environment using mid-IR tunable diode laser[J]. *Applied Spectroscopy*, 2023, 77(4): 382-392.

[8] SUN L SH, SHI J M, XIANG J, *et al*.. Study on the release characteristics of HCN and NH_3 during coal gasification[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5(3): 403-407.

[9] YUAN SH, ZHOU ZH J, LI J, *et al*.. Nitrogen conversion during rapid pyrolysis of coal and petroleum coke in a high-frequency furnace[J]. *Applied Energy*, 2012, 92: 854-859.

[10] LIU J X, JIANG X M, SHEN J, *et al*.. Pyrolysis of superfine pulverized coal. Part 3. Mechanisms of nitrogen-containing species formation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 94: 130-138.

[11] SONG H J, LIU G R, ZHANG J ZH, *et al*.. Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by TG-FTIR method[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 156: 454-460.

[12] XU M X, LI SH Y, WU Y H, *et al*.. Effects of CO_2 on the fuel nitrogen conversion during coal rapid pyrolysis[J]. *Fuel*, 2016, 184: 430-439.

[13] MI Q Y, LI B, LI Y F, *et al*.. Kinetic analysis of pyrolysis reaction of hydrogen-containing low rank coals based on thermogravimetric method[J]. *Processes*, 2023, 11(3): 706.

[14] 段政, 孟星星, 李凯亮, 等. 煤热解中痕量乙烯在线激光吸收光谱检测[J]. 光学 精密工程, 2024, 32(5): 670-677.
DUAN ZH, MENG X X, LI K L, *et al*.. Online laser absorption spectroscopy detection of trace ethylene in coal pyrolysis[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2024, 32(5): 670-677. (in Chinese).

[15] 杨舒涵, 乔顺达, 林殿阳, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的氧气浓度高灵敏度检测研究[J]. 中国光学 (中英文), 2023, 16(1): 151-157.
YANG SH H, QIAO SH D, LIN D Y, *et al*.. Research on highly sensitive detection of oxygen concentrations based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese Optics*, 2023, 16(1): 151-157. (in Chinese).

[16] 裴梓伊, 胡朋兵, 潘孙强, 等. TDLAS 气体激光遥测高灵敏光电探测电路设计[J]. 中国光学 (中英文), 2024, 17(1): 198-208.
PEI Z Y, HU P B, PAN S Q, *et al*.. Design of a highly sensitive photoelectric detection circuit for TDLAS gas laser telemetry[J]. *Chinese Optics*, 2024, 17(1): 198-208. (in Chinese).

[17] 李文军, 陈姗姗, 陈艳鹏, 等. 基于热重的煤热解反应动力学试验研究[J]. 中国煤炭, 2020, 46(3): 84-89.
LI W J, CHEN SH SH, CHEN Y P, *et al*.. Experimental study on coal pyrolysis kinetics based on thermogravimetry analysis[J]. *China Coal*, 2020, 46(3): 84-89. (in Chinese).

[18] 彭扬凡, 陈姗姗, 孙粉锦, 等. 基于热重法的大颗粒煤热解反应动力学[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(6): 128-133.
PENG Y F, CHEN SH SH, SUN F J, *et al*.. Investigation on the kinetics of pyrolysis reaction of large coal particles based on TGA[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(6): 128-133. (in Chinese).

[19] LI CH ZH, TAN L L. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part III. Further discussion on the formation of HCN and NH_3 during pyrolysis[J]. *Fuel*, 2000, 79(15): 1899-1906.

[20] 张肖阳, 周滨选, 安东海, 等. 升温速率对准东褐煤热解特性及煤焦孔隙结构的影响[J]. 煤炭学报, 2019, 44(2): 604-610.

ZHANG X Y, ZHOU B X, AN D H, *et al*.. Effect of heating rate on pyrolysis characteristics and char structure of Zhundong lignite coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(2): 604-610. (in Chinese).

[21] TIAN B, QIAO Y Y, TIAN Y Y, *et al*.. Investigation on the effect of particle size and heating rate on pyrolysis characteristics of a bituminous coal by TG–FTIR[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 121: 376-386.

[22] WANG H W, DU W ZH, XI Y, *et al*.. Non-isothermal thermogravimetric analysis study on the pyrolysis reaction kinetics of bituminous coal[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2022, 45(6): 1048-1057.

作者简介：

邱选兵(1980—)，男，四川资中人，博士，教授，2003 年于重庆大学获得学士学位，2006 年于太原理工大学获得硕士学位，2013 年于太原科技大学获得博士学位，主要从事光电微机接口技术、嵌入式系统等方面的研究。E-mail: qiuxb@tyust.edu.cn

《光学 精密工程》(半月刊)

- 中国光学开拓者之一王大珩院士亲自创办的新中国历史最悠久的光学期刊
- 现任主编为国家级有突出贡献的青年科学家曹健林博士
- Benjamin J Eggleton, John Love 等国际著名光学专家为本刊国际编委

《光学 精密工程》主要栏目有现代应用光学(空间光学、纤维光学、信息光学、薄膜光学、光电技术及器件、光学工艺及设备、光电跟踪与测量、激光技术及设备)；微纳技术与精密机械(纳米光学、精密机械)；信息科学(图像处理、计算机应用与软件工程)等。

* 美国工程索引 EI 核心期刊
* 中国出版政府奖期刊提名奖
* 中国精品科技期刊
* 中文核心期刊
* 百种中国杰出学术期刊
* 中国最具国际影响力学术期刊

主管单位：中国科学院
主办单位：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
中国仪器仪表学会
地址：长春市东南湖大路 3888 号　　邮编：130033
电话：0431-86176855　　传真：0431-84613409
电邮：gxjmgc@ sina. com　　网址：http://www. eope. net
定价：100.00 元/册