低温热解提质对褐煤半焦影响的研究

王凤池[1]，白胜杰[2]，王学斌[2]，谭厚章[2]

（1. 神华国华（北京）电力研究院有限公司，北京 100025；
2. 西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室，陕西 西安 710049）

摘　要： 为研究低温热解提质对褐煤半焦的影响，选取一种锡林郭勒褐煤利用固定床反应器在250 ℃、350 ℃、450 ℃、550 ℃ 4个温度下进行热解提质处理，对不同提质温度下制得的半焦从煤质参数、表观形貌、粒径分布、官能团、着火燃尽特性等方面进行表征。结果表明：热解提质显著降低半焦中挥发分含量，提高煤阶；在提质温度为350 ℃时，煤焦颗粒开始发生明显破碎；醇、酚、醚类、羧酸等含氧官能团在350 ℃下开始脱除。热重分析表明，随提质温度升高，半焦着火点先降低再升高，在350 ℃时达到最低；在提质温度低于350 ℃时，煤焦破碎对于着火温度的影响起主要作用；而提质温度高于350 ℃时，挥发分含量对于着火温度的影响占主导。

关键词： 热解提质；褐煤；半焦；挥发分；着火燃尽

中图分类号：TK16　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1672-4763(2019)03-0007-06

0 前　言

我国褐煤探明储量已达到1 303亿吨以上，占全国煤炭探明储量的13%以上[1]，应用前景十分广泛。然而褐煤水分、挥发分含量高，难以满足煤炭加工利用的一般工艺要求，在运输和储存的过程中易风化变质和自燃。通过低温热解对褐煤进行提质处理是利用褐煤的有效手段，提质后的煤焦可以广泛地应用于冶金、化工、民用炉燃料等方面，研究表明我国提质煤的市场容量可达1亿吨以上[2]。关于热解的提质工艺已经有了较多研究[1,3-4]，但是提质之后煤的着火燃烧特性一般会变差[5]。

在煤粉颗粒物着火过程中，挥发分含量对于着火燃烧都有着重要的影响，着火温度一般随着挥发分含量的升高而降低[6-7]。同时，低温热解过程中挥发分释放会引起煤焦颗粒破碎，减小煤焦粒径，从而增加煤焦的可燃指数，降低表观活化能[8]，有利于着火的进行。因此在挥发分含量与煤焦粒径之间的竞争中存在一个最优的热解提质温度，既能使煤焦保持较高的挥发分含量，又可以提高煤的品质，而不降低着火燃尽特性。

因此本文选取一种典型的锡林郭勒褐煤，通过在不同温度下进行热解提质制备不同挥发分含量的半焦样品。对制备的半焦样品从表观形貌、粒径分布、官能团等方面进行表征，研究提质温度对其着火燃尽特性的影响。

1 实验部分

1.1 燃料特性

选取一种典型锡林郭勒褐煤，经过破碎并筛分至粒径范围为97～200 μm，其工业分析和元素分析见表1，在550 ℃下烧制低温灰，利用X射线荧光光谱（X Ray Fluorescence，XRF）分析其灰成分见表2。由工业分析和灰成分分析可见该煤中水分和挥发分含量较高，而灰分较少。

表1　褐煤工业分析与元素分析

工业分析/wt%				元素分析/%				
$w(M_{ar})$	$w(A_{ar})$	$w(V_{ar})$	$w(FC_{ar})$	$w(C)$	$w(H)$	$w(N)$	$w(S)$	$w(O^*)$
35.3	8.6	25.2	30.9	53.74	4.21	0.81	1.29	39.95

* 通过差减法得出

收稿日期：2018－03－19；　**修回日期：**2018－05－11
基金项目：国家重点研发计划项目(2017YFB0603902)
作者简介：王凤池(1962－)，男，主要从事发电业务技术管理、节能技术运行化等工作。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2 褐煤灰成分分析

项目	数值/%
$w(Fe_2O_3)$	5.31
$w(K_2O)$	1.64
$w(Na_2O)$	3.47
$w(MgO)$	3.28
$w(CaO)$	8.17
$w(SO_3)$	12.4
$w(Al_2O_3)$	21.3
$w(SiO_2)$	42.6
$w(P_2O_5)$	0.48
$w(MnO)$	0.06
$w(TiO_2)$	0.93
$w(BaO)$	0.24

1.2 实验方法与内容

分别在250 ℃、350 ℃、450 ℃和550 ℃下热解制备不同挥发分含量的半焦样品，制得的样品分别用250char、350char、450char和550char表示，其中char为焦炭。样品制备在固定床反应器中进行，实验系统见图1。具体实验步骤：将煤粉装入瓷方舟置于石英管中，首先通入N_2排出其中的空气，气量2 L/min，时间5 min。然后将石英管缓缓推入温度已经升至终温的卧式炉中，持续通入N_2，流量为1 L/min，在恒定温度下保温60 min，然后缓缓将石英管抽出，待冷却至室温时停止通N_2，将制备好的半焦样品取出，装入自封袋置于干燥器中保存待用。

对于不同温度下制得的半焦样品，测算其挥发分、固定碳、元素组成等煤质特性参数的变化。通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope，SEM)观察其微观形貌及提质之后的粒径分布，利用时间分辨红外光谱分析其官能团随着热解提质温度改变而发生的变化，并利用热重分析仪研究提质后半焦的着火燃尽特性。

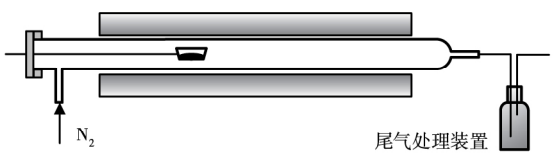


图1 低温热解反应器

2 实验结果与分析

2.1 半焦样品煤质特性

对于不同温度下热解制得的半焦样品，测定其挥发分、灰分及固定碳含量见图2。由图2可见，随着热解温度提高，制得的半焦中干燥基挥发分含量明显下降，固定碳和灰分相对含量增加。350 ℃下热解得到的半焦样品中仍然保持较高的挥发分含量，达到30%，当热解提质温度升高到350℃以上时，挥发分含量显著下降，450char中的挥发分含量降低到20%以下，在350 ℃～450 ℃温度范围内发生了较为显著地脱挥发分过程。

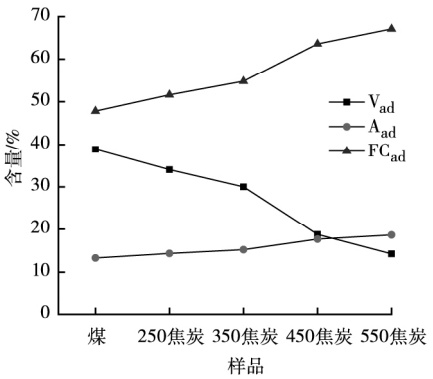
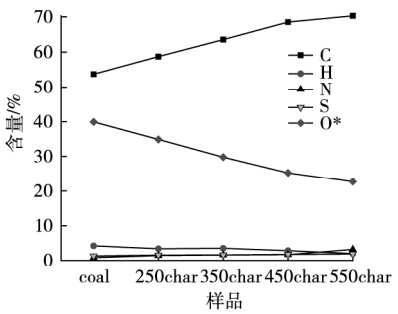
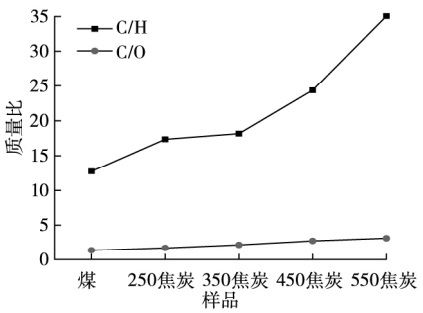


图2 热解提质半焦的煤质特性参数

对于不同热解温度下提质得到的半焦样品利用元素分析仪分析其元素组成，见图3(a)。



(a) 热解提质半焦元素组成



(b) 热解提质半焦中C/H和C/O质量比

图3 热解提质半焦元素随提质温度变化

由图3(b)可见，褐煤及其热解提质的半焦中主要成分仍然是C和O，且随着热解提质温度的

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

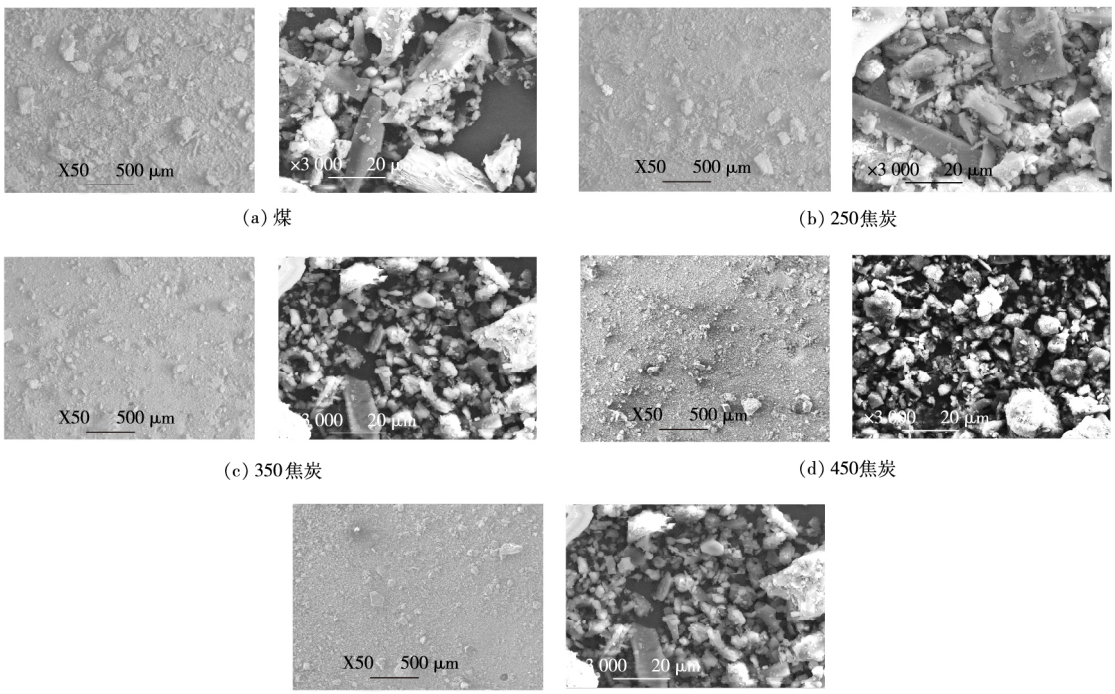
提高，O 元素含量下降非常明显，说明此过程中发生了含氧官能团的大量脱除。而 H、N、S 等元素由于含量相对较少，在图 3(a)中变化并不明显，因此计算 C 与 H 和 O 元素的含量比值随热解提质温度的变化，见图 3(b)。由图可见，随热解提质温度的上升，C/H 的值不断增大，在热解温度由 250 ℃升高到 350 ℃时变化并不明显，而温度高于 350 ℃时，C/H 迅速增大。随着热解温度的上升，C/O 也在呈线性不断增大，但由于 C、O 含量都较高，因此增加的幅度不大。

由图 2、图 3 中数据可见，在热解提质过程中，随着热解温度的升高，半焦中固定碳和 C 元素含量不断提高，O 和 H 含量显著降低，说明结构更加紧凑，能量密度提高，实现了煤阶向高阶煤转变[9]。

2.2 半焦形貌及粒径分布

褐煤样品在低温热解的过程中由于挥发分的受热析出，不可避免地会出现煤焦颗粒的破碎，造成粒径以及孔隙结构的变化，并且随着热解温度的提高，煤焦中发生固化以及缩聚反应，造成表面形貌的变化。而粒径以及孔隙结构的变化对于颗粒的着火燃烧也会产生一定的影响。为了定性地研究这种影响，对于制得的半焦样品，在 SEM 下观察其粒径分布和形貌。

如图 4 所示，随着热解温度的提高，煤焦的形貌和粒径分布发生了明显的变化：从图 4(a)原煤的 SEM 图中可以看出，煤焦颗粒较大，形状很不规则，能看到明显的纤维状组织结构，这是因为褐煤的煤化程度较低，保留大量原来的植物组织结构。热解提质温度为 250 ℃时，由于热解温度较低，煤焦样品同原煤相比变化不大，仍能够看到明显的纤维状植物组织结构。在热解温度升高至 350 ℃时，煤焦结构和粒径分布发生了显著变化，但是仍能够看到少量植物组织结构，而且煤焦颗粒发生了较为明显的破碎，形状更加规则。当热解温度达到 450 ℃时，焦炭的破碎更加明显，粒径更小，此时已经看不到植物组织结构，颗粒形状相对规则，而热解温度从 450 ℃升高到 550 ℃时，煤焦的破碎与粒径分布变化不大，两者微观形貌比较接近，表面较为光滑致密，夹杂一些破碎的颗粒物。



(a) 煤　(b) 250焦炭　(c) 350焦炭　(d) 450焦炭　(e) 550焦炭

图 4　原煤及其热解提质半焦样品 SEM 形貌图

根据褐煤受热温度的不同，热解过程通常划分为 3 个阶段[3]：第一阶段在 300 ℃以下，此阶段主要是煤的干燥与脱吸附阶段，脱除煤中的水分和吸附的 N_2、CO_2、CH_4 等；第二阶段温度在 300 ℃～600 ℃，此阶段是黏结形成半焦的阶段，主要是煤的分解和解聚，煤中成分固化形成半焦并析出焦油；第三阶段通常温度在 600 ℃以上，此阶段主要发生缩聚反应，半焦转化为焦炭。由于本

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

文中制备半焦的热解温度在250 ℃～550 ℃之间，因此只进行前两个阶段。在250 ℃制备半焦时由于温度较低，主要发生的是干燥脱水，并且脱除了少量的小分子气体，因此其形貌变化不大，破碎较轻微，组织结构并未发生较大变化。而热解温度达到350 ℃时，开始发生煤的分解，官能团开始发生变化，挥发分含量仍然很高，但此时已经发生了较为明显的破碎。

随着热解提质温度提高到450 ℃以上时，煤焦颗粒在更高的温度下受热更加迅速，发生的破碎更加剧烈，并且煤中成分开始发生固化，因此表面开始变得更加致密光滑。

随着低温热解温度的提高，煤焦颗粒的粒径总体上呈现变小的趋势，说明热解提质时破碎较为明显，一方面大颗粒出现的频率变小；另一方面，粒径范围更窄，分布也更加均匀。

2.3 半焦红外官能团分析

低阶煤相对比较年轻，成煤时间短，氧含量高，含氧官能团的含量和性质对于低阶煤的吸水特性、反应性有着重要影响，为研究热解提质对官能团的影响，利用时间分辨红外光谱对热解提质样品的结构和官能团变化进行表征。对红外光谱数据纵坐标进行归一化，并用吸收率表示见图5。通常红外光谱图可以分为4个区，分别为3 000～3 600 cm^{-1}附近的羟基吸收峰、2 700～3 000 cm^{-1}附近的脂肪烃吸收峰、1 000～1 800 cm^{-1}的含氧官能团吸收峰以及700～900 cm^{-1}的芳香烃吸收峰[10]。由图5中可见，随着提质温度提高，几乎所有的吸收峰强度都变小，而大部分吸收峰是在提质温度从350 ℃提高到450 ℃时消失，说明在此温度区间之内比较敏感，煤焦样品中的官能团开始发生显著变化。

结合相关文献[11-14]可以发现，总体上随热解温度的升高，大部分的醇、酚、醚键、羧酸等都在350 ℃～450 ℃发生分解，大量含氧基团的脱除也导致H、O元素的减少，在此过程中伴随着脂肪烃链的断裂、芳香烃的变化以及部分矿物质灰分的分解转化。而这些官能团的变化影响着煤焦样品的反应性，导致反应活性降低，影响半焦样品的着火、燃尽。一般来说反应性的降低使得半焦样品的着火延迟，而挥发分的减少也使得煤焦的着火燃尽变得困难。

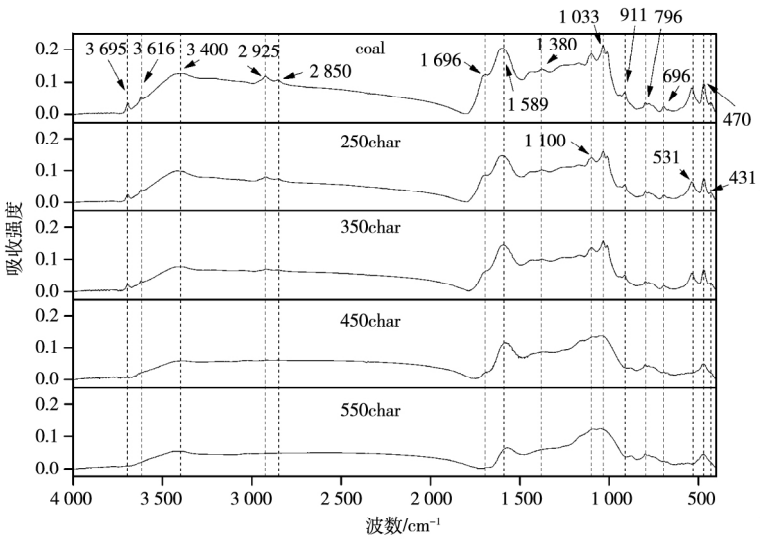


图5 半焦样品红外光谱图

2.4 半焦着火燃尽特性

通常来说低阶煤经过热解提质，挥发分含量减少，活泼易反应的含氧官能团脱除，煤阶接近于高阶煤，导致煤焦的反应性下降，着火延迟，燃尽困难。为探究热解提质对于提质对于着火燃尽特性的影响，在热重分析仪上开展空气气氛下不同热解温度提质制得的半焦样品着火实验研究。设定气氛为O_2/N_2 = 1∶4，总气量100 ml/min，以10 K/min的速率从室温升高到900 ℃，做出TG与DTG曲线见图6。由于实验前样品均经过干燥，失水峰很小，在200 ℃以下及700 ℃以上曲线基本不发生变化，因此只选取200 ℃～800 ℃范围作图。由TG曲线可以看出，几种样品开始失重的温度从低到高依次是按热解温

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

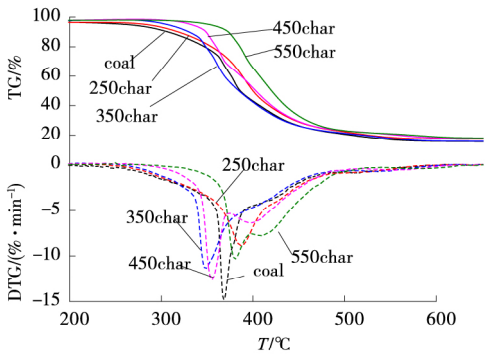


图 6　半焦燃烧热重曲线

度由低到高的顺序。这可以解释为半焦样品中脱挥发分程度低的样品更容易在缓慢升温时脱除挥发分。而从 DTG 曲线上可以看出，最大失重速率对应的温度由低到高分别为 350char、450char、coal、550char 和 250char。采用 TG-DTG 方法[6]求出各样品的着火温度、最大失重率对应温度、燃尽温度见表 3。

表 3　煤焦样品着火及燃尽温度

样品	coal	250char	350char	450char	550char
着火温度/℃	353	346	325	338	365
最大失重率温度/℃	369	387	348	355	381
燃尽温度/℃	420	437	428	428	448

由表 3 可见，350char 着火温度最低，其次是 450char、250char、coal、550char，燃尽温度也大致呈现相似的规律。通常认为煤焦中挥发分含量越高其着火越容易，着火温度会越低，但是着火温度同样受到颗粒粒径的影响，减小粒径可以增加可燃指数，降低反应的表观活化能[8]，因此着火温度可能是挥发分与粒径两者共同作用的结果。

在热解提质温度低于 350 ℃时，随着提质温度升高，煤焦颗粒渐渐发生较为明显的破碎，而挥发分虽然已经开始析出，但是在 350 ℃下制得的半焦样品中依然有较高挥发分含量，其干燥基挥发分含量高达 30%。并且图 5 中红外光谱图也表明在 350 ℃下热解制得的半焦样品中含氧官能团相比于原煤和 250char 并未发生较大变化，因此在反应性上相差不大。此时着火燃尽受煤焦在热解过程中的破碎影响更大，更容易着火燃烧。

当热解提质温度升高到 350 ℃以上时，尽管煤焦的破碎更加剧烈，半焦的粒径更小，但是提质后的半焦样品中挥发分含量较低，如图 2 中，在 450 ℃下制得的半焦挥发分只有 18%，而 550 ℃下制得的半焦挥发分含量只有 14%。此外，由图 5 的红外光谱图中也可以看出大部分的含氧官能团在 350 ℃和 450 ℃附近脱除，因此尽管 550char 粒径很小，由于挥发分含量较低，接近于无烟煤，且易反应的含氧官能团已经基本脱除完毕，反应性相应降低，着火与燃尽更加困难。

3　结　语

（1）热解提质显著降低了褐煤半焦中挥发分含量，增大了 C/H、C/O 比值，提高了煤阶，使得煤质更加接近高阶煤。

（2）在提质温度低于 350 ℃时煤焦几乎不发生破碎，形貌相比于原煤变化不大；在热解温度达到 350 ℃时形貌、粒径、官能团等开始发生明显改变，醇类、酚类、羧酸等含氧基团开始脱除，煤焦粒径总体上更小且粒径分布更加均匀。

（3）在 250 ℃～550 ℃范围内，随热解提质温度的提高，半焦着火温度先降低后升高，在 350 ℃达到最低。当提质温度低于 350 ℃时，煤焦破碎对着火特性的影响占主导，当提质温度高于 350 ℃时，挥发分含量对煤焦着火特性的影响起主要作用。

参考文献：

[1] 赵改菊，赵越，尹凤交，等. 褐煤提质技术发展现状及分析[J]. 干燥技术与设备，2014 (6)：3-10.
[2] 朱彬彬，韩红梅，王玉倩. 提质煤的市场前景分析[J]. 化学工业，2013，31(2)：7-12.
[3] 刘思明. 低阶煤热解提质技术发展现状及趋势研究[J]. 化学工业，2013，31(1)：7-13.
[4] 赵红霞. 低阶煤脱水及热解提质技术研究现状[J]. 化学工程与装备，2017(6)：224-226.
[5] 赵冰，王嘉瑞，陈凡敏，等. 扎赉诺尔褐煤热解提质实验研究[J]. 煤炭技术，2017，36(2)：316-318.
[6] 胡文斌，杨海瑞，吕俊复，等. 煤着火特性的热重分析研究[J]. 电站系统工程，2005，21(2)：8-9.
[7] 夏福明. 煤的着火特性及动力学研究[D]. 武汉：武汉理工大学，2005.
[8] 刘辉，吴少华，赵广播，等. 煤粉粒度对元宝山褐煤燃烧特性的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报，2008，40(3)：419-22.
[9] 赵博骏. 水热提质对低阶煤物理化学性质影响的实验研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2016.
[10] 李庆钊，林柏泉，赵长遂，等. 基于傅里叶红外光谱的高温煤焦表面化学结构特性分析[J]. 中国电机工程学报，

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2011，31(32)：46-52.
[11] 惠贺龙，付兴民，王小华，等. 洗选对煤结构及其热解特性的影响[J]. 中国电机工程学报，2013，33(23)：68-74.
[12] 梁虎珍，王传格，曾凡桂，等. 应用红外光谱研究脱灰对伊敏褐煤结构的影响[J]. 燃料化学学报，2014，42(2)：129-137.
[13] 鲍园，琚宜文，韦重韬，等. 热解和生物降解对木本泥炭生烃与结构演化的红外光谱响应[J]. 光谱学与光谱分析，2015，35(3)：603-608.
[14] PETERSEN H I，ROSENBERG P，NYTOFT H P. Oxygen groups in coals and alginite-rich kerogen revisited [J]. International Journal of Coal Geology，2008，74(2)：93-113.

Effects of Low-Temperature Pyrolysis Upgrading on Semi-Char of Lignite

WANG Fengchi[1]， BAI Shengjie[2]， WANG Xuebin[2]， TAN Houzhang[2]
(1. Shenhua Guohua (Beijing) Electric Power Research Institute Co.，Ltd.，Beijing 100025，China；
2. Department of Thermal Engineering，Xi'an Jiaotong University，Xi'an 710049，China)

Abstract：To investigate the effects of low-temperature upgrading on lignite semi-char，a typical Xilin Gol lignite was chosen to undergo pyrolysis upgrading in a fixed bed reactor at 250 ℃，350 ℃，450 ℃ and 550 ℃ separately. The semi-char samples produced under different upgrading temperatures were characterized from different aspects，including coal property，morphology，particle size，functional groups，ignition and burnout properties. The results showed that pyrolysis upgrading significantly lowered the volatile matter content，and upgraded coal rank；apparent fragmentation of coal particle was observed at 350 ℃，oxygen-containing functional groups like hydroxyl，phenols，linkage and carboxyl began to be removed at 350 ℃. Thermal gravimetric analysis showed that with the increase of upgrading temperature，ignition temperature of semi-chars decreased first and then increased，reaching the minimum at 350 ℃. When upgrading temperature is lower than 350 ℃，coal fragmentation has a major influence on ignition temperature. When upgrading is higher than 350 ℃，volatile content is the dominant factor affecting ignition temperature.

Key words：pyrolysis upgrading； lignite； semi-char； volatile； ignition and burnout

欢迎来稿 欢迎订阅
sbwl_gljs@shanghai-electric.com

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net