

李静渊,张 缦,张 扬,等.不同煤焦微观表征及其对燃烧反应性的影响[J].煤炭转化,2021,44(1):1-8. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202101001.

LI Jingyuan, ZHANG Man, ZHANG Yang, et al. Microscopic Characterization of Different Coal Chars and Their Influence on Combustion Reactivity[J]. Coal Conversion, 2021, 44(1): 1-8. DOI: 10.19726/j.cnki.ebcc.202101001.

不同煤焦微观表征及其对燃烧反应性的影响^{*}

李静渊 张 缦 张 扬 吴玉新 吕俊复

(清华大学能源与动力工程系热能工程研究所, 100084 北京)

摘 要 从时间尺度和放热量来看,焦炭的反应在煤的整个燃烧过程中占有主导地位,而煤焦的微观结构与燃烧反应性有很大的关系,因此有必要进一步研究其影响因素和关系。本次研究选取了22种样品(涵盖了无烟煤、烟煤、贫煤、褐煤、煤泥和气化细渣)进行实验,用XRD对煤焦的微观晶体结构进行测量,用TGA对煤焦的燃烧反应性进行测量,从统计上研究不同煤种微观结构与燃烧反应性的关系。将表征煤焦微晶结构的层片间距 d_{002} 和芳香性 f_a 。同表征燃烧反应活性的综合燃烧特性指数 S_N 和活化能 E 相关联,发现煤焦的微晶结构参数同燃烧反应性参数之间存在很强的相关性。这种相关性表明:随着煤焦微观结构有序性的增加,燃烧反应性下降,煤焦微晶结构的有序化是导致燃烧反应性下降的主要原因之一。根据煤焦芳香性与活化能的关系,可以将芳香性作为表征煤焦活化能的参数。

关键词 煤焦,燃烧活性,XRD,微观结构,动力学

中图分类号 TQ530

DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202101001

0 引 言

在煤的燃烧过程中,半焦的燃烧控制着整个过程,因此煤焦的反应活性决定了煤的燃烧效率^[1]。煤焦的反应活性受许多因素的影响,如煤的种类和热解条件等^[2-3]。研究发现,在经过热处理之后,煤焦的燃烧反应活性下降,热处理的时间越长,热处理温度越高,燃烧活性下降的幅度越大^[4]。XRD, Raman, HRTEM等微观结果表明,当热解温度升高或升温速率降低的时候,碳微晶尺寸和碳基质有序度的增加幅度呈上升趋势,无定形碳含量进一步降低,碳结构变得更加有序^[5]。煤焦的燃烧特性高度依赖于煤炭的初始结构以及热解过程中煤焦结构的变化^[6-9]。有研究者认为,碳结构的有序化是导致热处理后煤焦反应活性下降的主要因素之一^[10-11]。

LU et al^[2,12]对低挥发性烟煤进行研究,发现煤的热解温度越高,无定形碳作为挥发物释放得越多,焦炭中无定形碳含量越低。ZHU et al^[13]在不同温

度下研究脱矿煤微观结构的变化对燃烧反应性的影响,用拉曼光谱中的峰面积比 I_D/I_G 作为表征参数,发现随着热处理温度的增加,峰面积比 I_D/I_G 逐渐减小,脱矿煤的燃烧反应性与峰面积比有较好的相关性,而这种相关性与煤种和热处理条件无关。EVERSON et al^[14]研究了煤焦芳香性与活化能之间的关系,发现随着碳晶体结构中芳香族碳原子数的增加,煤焦结构趋向有序化,反应活化能有增加的趋势,表明煤焦反应性下降。景旭亮等^[15]发现,随着堆积高度的增加,煤焦结构有序化程度增加,反应性指数 R_s 降低,最大反应速率对应的温度升高,燃烧反应性降低。

之前的研究者对某一种或几种煤焦进行了研究,表征方法和参数的选取不尽相同,因此,本研究对更多种类煤焦的反应性与其碳结构之间的关系进行探讨,采用统一的方法和参数进行对比,有利于加深对热解过程的理解,对燃烧模型的建立具有一定的参考意义。

^{*} 山西省科技重大专项项目(20181102001)。

第一作者:李静渊,硕士生,E-mail:984638300@qq.com;通信作者:吕俊复,博士、教授、博士生导师,E-mail:lvjrf@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期:2020-07-07;修回日期:2020-10-21

1 实验部分

1.1 样品及制备

实验选取了 22 种实验样品,涵盖了无烟煤、烟煤、贫煤、褐煤、煤泥和灰渣。加入气化灰渣的原因是气化灰渣含碳量较高,煤焦反应不完全,探究其燃烧活性和微观结构的关系,可以为灰渣的燃烧利用提供依据。为了减小粒径对实验的影响,样品粒径筛选范围为 $75\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。实验样品分别为:兴仁无烟煤(XR)、阳泉无烟煤(YQ)、河南无烟煤(HN)、沁北贫煤(QB)、邯郸贫煤(HD)、钱家营

烟煤(QJY)、左云烟煤(ZY)、平朔烟煤(PS)、锡林褐煤(XL)、霍林河褐煤(HLH)、朝阳褐煤(CY)、三陟印尼褐煤(SZ)、稀煤泥(XMN)、稠煤泥(CMN)、循环流化床气化飞灰(CFB)、重庆气流床气化飞灰(CQ)、山西气流床气化飞灰(SX)、煤制油气化滤饼(MZY)、烯烃气化滤饼(XT)、神宁炉气化滤饼(SNL)、大甲醇气化滤饼(DJC)和小甲醇气化滤饼(XJC)。样品的工业分析和元素分析如表 1 所示。

本实验采用马弗炉进行制焦,马弗炉制焦操作简单,相较于慢速升温制焦,煤焦的大、中孔表面积提高,可以保持较高的反应活性。在制备煤焦之前,

表 1 样品的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

Sample		Proximate analysis $w/\%$							Ultimate analysis(d) $w/\%$				
		M_{ar}	V_{ar}	A_{ar}	FC_{ar}	V_{d}	A_{d}	V_{daf}	C	H	O	N	S
Anthracite	XR	3.66	4.85	17.45	74.04	5.03	18.11	6.15	72.74	2.50	0.82	0.26	1.66
	YQ	2.56	8.34	10.02	79.08	8.56	10.28	9.54	79.83	3.09	2.04	0.27	0.78
	HN	0.81	5.65	16.05	77.49	5.70	16.18	6.80	78.30	0.16	1.68	0.11	2.09
Lean coal	QB	1.52	10.09	24.41	63.98	10.25	24.79	13.62	68.88	3.06	0.01	0.46	0.51
	HD	2.70	12.28	25.89	59.13	12.62	26.61	17.20	59.90	3.42	4.56	0.44	0.61
Bituminous coal	QJY	1.63	19.28	35.72	43.37	19.60	36.31	30.77	51.16	3.19	5.98	1.35	0.98
	ZY	4.43	25.65	33.23	36.69	26.84	34.77	41.15	43.86	3.33	13.43	1.00	0.71
	PS	5.00	26.24	32.91	35.85	27.62	34.64	42.26	47.72	3.54	7.91	1.15	1.76
Lignite	XL	27.45	28.75	15.71	28.09	39.63	21.65	50.58	33.42	2.65	22.31	0.48	0.86
	HLH	23.88	27.20	26.80	22.12	35.73	35.21	55.15	35.43	2.53	9.60	0.74	0.45
	CY	19.96	25.26	26.13	28.65	31.56	32.65	46.86	11.18	0.80	38.15	0.13	0.34
	SZ	16.62	41.34	8.84	33.20	49.58	10.60	55.46	49.08	4.06	19.35	1.01	1.06
Slime	XMN	2.88	26.07	27.22	43.83	26.85	28.03	37.30	54.69	2.90	7.25	0.63	0.48
	CMN	12.23	24.79	22.72	40.26	28.24	25.89	38.11	52.61	2.98	6.38	0.80	0.44
Gasification fine slag	CFB	1.41	5.21	14.89	78.50	5.28	15.10	6.22	79.25	0.53	1.99	0.16	0.85
	SX	1.79	31.91	8.00	58.30	32.49	8.14	35.37	68.79	3.39	14.11	0.44	0.30
	CQ	52.18	5.51	36.33	5.98	8.39	55.28	18.76	11.80	0.37	11.82	0.29	0.71
	MZY	52.72	1.94	38.94	6.40	4.11	82.33	23.26	7.77	0.11	0.20	0.05	0.21
	XT	54.04	2.02	33.96	9.98	4.40	73.87	16.83	10.85	0.08	0.66	0.05	0.37
	SNL	45.81	3.39	43.52	7.28	6.25	80.28	31.69	10.32	0.08	0.01	0.05	0.22
	DJC	45.82	5.09	43.65	5.44	9.39	80.52	48.19	9.51	0.21	0.29	0.10	0.42
	XJC	68.09	3.36	19.40	9.15	10.51	60.67	26.73	11.66	0.14	0.16	0.42	0.14

将所有的样品放入烘干箱中,在 $105\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h,以除去其中的水分。马弗炉制焦参照 GB 212—1991《煤的工业分析方法》中挥发分的测定过程。将马弗炉的温度稳定在 $920\ ^\circ\text{C}$,称取 1 g 煤样放入坩埚中,然后将坩埚带盖放入马弗炉中。准确计时 7 min,取出坩埚并在室温下冷却。为保证所有煤焦在统一条件下制取,将样品分别放入坩埚中,并保证坩埚盖的密封性,再统一将样品放入马弗炉中制取。为了检验煤焦的制备情况,对制得的煤焦进行工业分析,认为在制焦过程中原煤和煤焦中灰分的绝对含量不变,采用式(1)对制得的煤焦进行计算。

$$Y = \frac{w(\text{FC}_{\text{A}_1})}{w(\text{FC}_{\text{A}_0})} \times 100\% = \frac{w(\text{FC}_{\text{A}_1})}{w(\text{FC}_{\text{A}_0}) + w(\text{A}_0)} \times$$

$$(w(\text{FC}_{\text{A}_0}) + w(\text{A}_0)) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $w(\text{A}_0)$ 为原煤颗粒的干燥基灰分含量,%; $w(\text{FC}_{\text{A}_0})$ 为原煤颗粒的干燥基固定碳含量,%; $w(\text{FC}_{\text{A}_1})$ 为煤焦颗粒的干燥基固定碳含量,%。

Y 越接近于 1,说明煤焦的制备越接近于理想的情况。经过检验,计算所得的多数煤焦的 Y 接近于 1,认为煤焦制备合格。

1.2 煤焦燃烧反应性计算方法

煤焦的燃烧反应性实验在 Mettler-Toledo TGA/DSC1/1600HT 同步热分析仪上进行^[16]。实验保护气采用氩气,气体流速为 100 mL/min,实验气氛使用空气(O_2 的体积分数为 21%),气体流速

为 100 mL/min。采用程序升温法^[17],升温范围为 25 ℃~1 000 ℃,升温速率为 15 K/min。

煤焦在燃烧过程中的碳转化率可以表示为:

$$X(t) = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_{\text{ash}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为燃烧之前的质量, m 为 t 时刻的质量, m_{ash} 为燃烧之后剩余的质量,即灰的质量。

根据 Arrhenius 方程可以得到煤焦燃烧的反应动力学模型:

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-X)^n \quad (3)$$

其中 $f(X) = (1-X)^n$ 取决于反应机理,在本实验中取反应级数 $n=1$ 。式中: A 为频率因子, E 为反应活化能。

对于非等温过程,引入恒定的加热速率 β ,得到反应计算公式:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\beta} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-X) \quad (4)$$

采用单个加热速率法可以得到动力学三因子: A, E, n 。推导之后有:

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-X)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

由于煤焦的反应速率在初始阶段快速上升,在 $X > 80\%$ 时会迅速下降,因此在计算动力学参数时选取 $20\% < X < 80\%$ 。

综合燃烧特性指数可以全面评价样品的燃烧情况,具体计算公式如下^[18]:

$$S_N = \frac{(dm/dt)_{\text{mean}} \cdot (dm/dt)_{\text{max}}}{T_i^2 \cdot T_f} \quad (6)$$

式中: $(dm/dt)_{\text{max}}$ 为最大燃烧速率, mg/min; $(dm/dt)_{\text{mean}}$ 为平均燃烧速率, mg/min; T_i 为着火温度; T_f 为燃尽温度。综合燃烧特性指数综合反映了煤的着火和燃尽特性, S_N 值越大,说明煤的燃烧特性越好。

1.3 微观晶体结构的测定方法

由于 XRD 方法不会对煤焦造成破坏,并且可以较为准确地计算出煤焦的微晶结构,因此使用 XRD 方法进行煤焦微观晶体结构的测试^[19-20]。将制得的煤焦放入玛瑙研钵中磨至 10 μm 左右,使用 Bruker 公司生产的 D8-Discover X 射线衍射仪进行测定, Cu 靶辐射,管电压/电流为 40 kV/40 mA,扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$,数据间隔点为 0.02° 。

煤焦中的碳基质通常以两种形态存在,即微晶碳结构和无定形碳结构,其中微晶碳结构可以使用

XRD 进行分析判断。煤焦的 XRD 谱会出现与石墨结构相对应的两个特征峰: (002) 峰和 (100) 峰^[21]。在衍射谱上的 $15^\circ \sim 35^\circ$ 附近会出现第一个明显的衍射峰,但是这个峰是由 (002) 峰和 γ 峰叠加而成的,如图 1 所示,其中 (002) 峰的位置在 2θ 为 25° 左右,

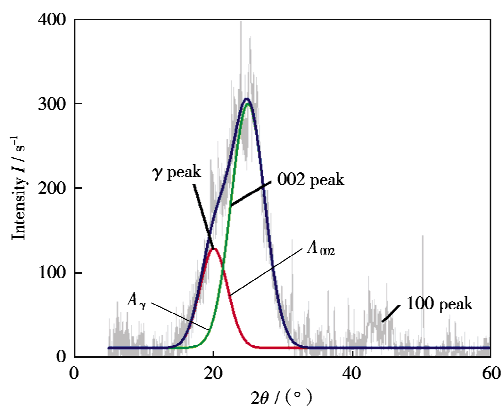


图1 (002)峰和 γ 峰的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of (002) peak and γ peak

代表芳香结构堆积的碳微晶,即有序碳微晶结构,峰形越高越窄表示层片定向程度越好, γ 峰则在 2θ 为 22° 左右,代表脂肪族类组分,即无序的碳微晶结构。在 2θ 为 $40^\circ \sim 50^\circ$ 附近会出现第二个衍射峰,即 (100) 峰,表示微晶碳层的大小,峰形越高越窄表示微晶碳层的直径越大,芳香核的缩合度越高^[22]。

通过衍射图谱可以求得代表煤焦结构的微晶结构参数:晶面层片间距 d_{002} 、平均微晶直径 L_a 、平均微晶堆积高度 L_c 、芳香性 f_a 等^[23-27]。其中晶面层片间距 d_{002} 可以通过 Bragg 方程计算:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}} \quad (7)$$

式中: λ 为 X 射线衍射波长, 0.154 06 nm, θ_{002} 为 (002) 峰的峰位衍射角。

对于没有发生形变的微晶,平均微晶直径 L_a 和平均微晶堆积高度 L_c 可由 Scherrer 公式计算得到:

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}} \quad (8)$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta_{100} \cos \theta_{100}} \quad (9)$$

式中: θ_{002} 和 θ_{100} 为 (002) 峰和 (100) 峰的峰位衍射角, β_{002} 和 β_{100} 为 (002) 峰和 (100) 峰的半高宽。从计算公式中可以知道, β 越小,表示峰越尖锐, L_c 和 L_a 就越大。

芳香性 f_a 用来表示煤焦结构中芳香族碳原子所占的比例,由于 γ 峰与代表煤焦微晶边缘的脂肪族侧链有关,因此 γ 峰的面积应该对应于脂肪族碳原子的量,相应地, (002) 峰的面积对应于芳香族碳

原子的量。煤焦的芳香性 f_a 通过式(10)计算:

$$f_a = \frac{n(C_{ar})}{n(C_{ar}) + n(C_{al})} \times 100\% = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_y} \times 100\% \quad (10)$$

式中: $n(C_{al})$ 和 $n(C_{ar})$ 分别表示脂肪类和芳香类碳原子的个数, A 为相应峰下的面积。

2 结果与讨论

2.1 煤焦的燃烧反应性

采用 TG-DTG 法来确定煤焦的着火温度, 以河南无烟煤的 TGA 曲线(如图 2 所示)为例, 过 DTG 曲线的峰值点作垂线与 TG 曲线相交于点 A, 过 A 点作 TG 曲线的切线, 交失重开始时曲线的平行线于点 B, 点 B 所对应的温度即为着火温度 T_i 。由最大燃烧速率对应的温度 T_{max} 、燃尽温度 T_f 、最大燃烧速率 $(dm/dt)_{max}$ 、平均燃烧速率 $(dm/dt)_{mean}$ 等参数, 可以计算得到燃烧反应的综合燃烧特性指数 S_N 。同时, 根据 Arrhenius 公式计算了煤焦燃烧反应的活化能以及相应的回归系数, 回归系数多数大于 0.99, 说明拟合结果良好。所有计算得到的特征参数见表 2。

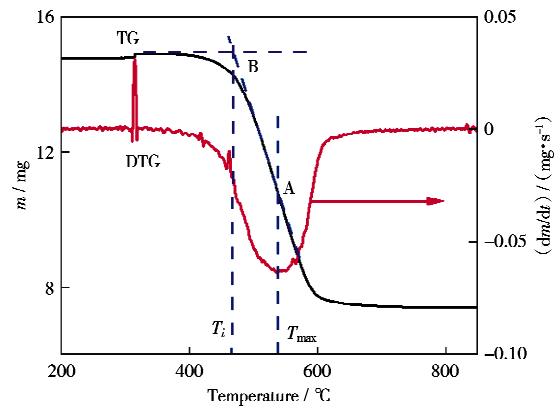


图 2 河南无烟煤的 TG-DTG 曲线
Fig. 2 TG-DTG curves of HN under non-isothermal combustion

综合燃烧特性指数 S_N 可以较全面地反映煤焦的燃烧特性, 综合燃烧特性指数越低, 活化能越高, 则说明煤焦的燃烧活性越差。由表 2 可以看出, 气化细渣的活化能明显高于马弗炉制得的煤焦的活性能, 气化细渣综合燃烧特征指数低于煤焦的综合燃烧特性指数, 说明煤焦的燃烧反应特性优于气化细渣的燃烧反应特性。这可能是由于气化细渣的气化温度 ($>1\ 400\ ^\circ\text{C}$) 和压力 ($>4\ \text{MPa}$) 高于煤焦的制备条件。

表 2 煤焦的燃烧反应性参数

Table 2 Characterization parameters of coal char combustion reactivity

Sample		$E/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2	$T_{max}/$ $^\circ\text{C}$	$T_i/$ $^\circ\text{C}$	$T_f/$ $^\circ\text{C}$	$(dm/dt)_{max}/$ ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$)	$(dm/dt)_{mean}/$ ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$)	$S_N/10^9$ ($\text{mg}^2 \cdot \text{min}^{-2} \cdot \text{K}^{-3}$)
Anthracite	XR	144.19	0.997	638.00	468.31	777.14	2.23	0.64	2.48
	YQ	128.21	0.997	652.90	468.17	790.71	2.62	0.64	2.85
	IIN	119.63	0.986	720.86	467.83	830.54	2.26	0.52	1.92
Lean coal	QB	138.48	0.996	638.89	468.16	804.85	2.24	0.52	1.96
	HD	104.90	0.988	638.24	468.18	829.34	2.26	0.45	1.69
Bituminous coal	QJY	137.34	0.995	634.11	468.28	791.68	2.24	0.43	1.64
	ZY	124.78	0.996	557.06	418.42	723.64	2.26	0.43	2.03
	PS	120.65	0.998	617.39	468.00	752.41	2.24	0.48	1.93
Lignite	XL	86.89	0.998	537.29	334.94	710.87	2.25	0.45	2.81
	HLH	125.92	0.998	536.60	357.63	757.75	2.24	0.28	1.54
	CY	115.03	0.997	547.74	419.53	711.15	2.24	0.44	2.08
	SZ	92.58	0.997	598.94	419.05	777.55	2.25	0.52	2.31
Slime	XMN	129.05	0.998	587.99	463.59	722.39	2.24	0.57	2.37
	CMN	122.11	0.999	601.57	467.60	740.22	2.24	0.55	2.22
Gasification fine slag	CFB	104.70	0.997	587.00	463.26	753.78	2.25	0.67	2.70
	SX	77.64	0.999	625.56	319.60	692.11	2.26	0.57	3.77
	CQ	91.37	0.990	632.11	467.75	801.39	2.25	0.19	0.71
	MZY	151.25	0.960	592.75	517.78	790.90	2.72	0.14	0.58
	XT	198.16	0.998	595.22	468.46	771.81	2.24	0.17	0.68
	SNL	189.44	0.994	602.09	468.45	778.92	3.26	0.17	0.95
	DJC	252.95	0.999	580.85	468.45	711.62	2.25	0.18	0.73
	XJC	194.89	0.993	516.72	467.33	691.42	2.26	0.36	1.54

以最大燃烧速率对应的温度 $T_{\max}$ 作为代表性参数查看煤焦的燃烧特性,图 3 所示为 $T_{\max}$ 随原煤干燥无灰基挥发分含量的变化情况。由图 3 可以看到,随着挥发分含量的增加,煤的变质程度降低,煤焦的最大燃烧速率对应的温度 $T_{\max}$ 降低,说明煤焦的燃烧活性升高。

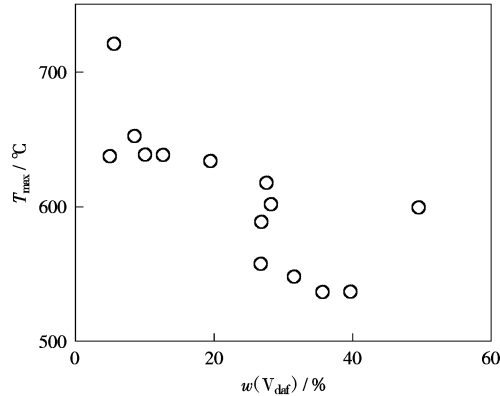


图 3 最大燃烧速率对应的温度随原煤干燥无灰基挥发分含量的变化

Fig. 3 Variation of $T_{\max}$ with $w(V_{daf})$

2.2 煤焦的微观结构参数

通过 XRD 考察了特征峰 γ 峰、002 峰以及 100 峰,并以此计算得出煤焦的微观结构参数微晶层片

间距 d_{002} 、平均微晶直径 L_a 、平均微晶堆积高度 L_c 以及芳香性 f_a (如表 3 所示)。研究^[2,21]表明,经过热处理之后,随着碳微观结构有序化程度的增加,(002)峰和(100)峰的强度变大,各个微观结构参数的变化情况为:微晶层片间距 d_{002} 减小,芳香性 f_a 、平均微晶直径 L_a 、平均微晶堆积高度 L_c 增加。

图 4 所示为无烟煤、褐煤和气化细渣的 XRD 光谱,由图 4 可以看到两个明显的峰((002)峰和(100)峰)。煤变质程度不同,微晶结构存在明显的差异。由图 4 可以发现,变质程度较低的煤所制的煤焦(XL 褐煤煤焦)含有较多的无序性的非晶碳,随着煤变质程度的升高(HN 无烟煤煤焦),(002)峰所对应的衍射角逐渐增大,其中,气化细渣的(002)峰衍射角高于煤焦的(002)峰衍射角,趋近于纯石墨峰的 26.5° 。芳香层片间距 d_{002} 相应减小,直到接近石墨的层间距 0.335 nm ,同时(100)峰也会变高变窄,芳环的缩合程度逐渐增高。从气化细渣的 XRD 光谱还可以发现,(002)峰左边的不对称性逐渐消失,峰变得不明显,芳香性趋向于 1,说明无序的碳微晶减少,微晶结构的有序性增加。

图 5 所示为晶面层片间距 d_{002} 随平均微晶直径 L_a 的变化规律,可以看到随着煤焦的微晶结构逐渐趋向于有序化, L_a 随着 d_{002} 的减小呈现增大的趋势,

表 3 煤焦的微观结构参数

Table 3 Fitting parameters derived from simulation of the X-ray diffraction pattern

Sample		γ peak		d_{002} peak		100 peak		d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm	$f_a/\%$
		$2\theta/(\circ)$	FWHM/ $(\circ)$	$2\theta/(\circ)$	FWHM/ $(\circ)$	$2\theta/(\circ)$	FWHM/ $(\circ)$				
Anthracite	XR	20.42	8.00	25.42	6.28	44.04	5.53	0.350	1.296	3.168	71.31
	YQ	20.84	8.30	24.91	6.37	44.23	6.33	0.357	1.277	2.770	75.35
	HN	22.68	4.24	25.84	2.87	43.86	5.29	0.345	2.840	3.310	76.84
Lean coal	QB	20.38	4.48	25.34	5.45	44.18	7.16	0.351	1.494	2.448	66.49
	HD	19.92	6.80	25.36	6.09	44.05	6.20	0.351	1.337	2.826	67.78
Bituminous coal	QJY	20.40	4.73	25.70	5.60	43.81	7.18	0.346	1.455	2.438	71.70
	ZY	20.07	7.15	25.62	6.79	44.08	8.54	0.347	1.200	2.052	57.60
	PS	19.44	7.87	24.71	7.77	44.09	7.27	0.360	1.047	2.410	71.37
Lignite	XL	20.21	8.18	25.49	7.35	44.11	6.29	0.349	1.108	2.786	49.74
	HLH	20.05	5.90	24.63	7.62	43.62	5.78	0.361	1.068	3.027	65.20
	CY	20.12	5.47	24.10	9.66	43.94	6.07	0.369	0.841	2.885	55.12
	SZ	18.99	9.67	24.52	8.35	44.15	5.56	0.363	0.974	3.152	62.37
Slime	XMN	19.48	6.77	25.27	5.99	43.93	7.09	0.352	1.359	2.470	62.91
	CMN	20.09	7.92	25.58	7.11	43.76	6.68	0.348	1.146	2.620	61.36
Gasification fine slag	CFB	20.99	12.00	24.77	7.22	44.11	5.92	0.359	1.127	2.960	58.43
	SX	17.21	11.33	24.24	7.89	43.43	10.00	0.367	1.030	1.748	50.60
	CQ	19.73	6.72	25.74	7.23	42.83	5.27	0.346	1.127	3.310	80.72
	MZY	20.98	6.46	25.69	11.63	43.60	4.04	0.347	0.700	4.330	89.61
	XT	19.94	10.72	25.71	11.22	43.61	3.73	0.346	0.726	4.690	91.79
	SNL	20.72	4.95	25.71	9.77	43.67	4.23	0.346	0.834	4.136	94.24
	DJC	20.62	4.49	26.40	12.79	43.13	3.23	0.337	0.638	5.407	97.17
	XJC	20.57	10.07	26.05	10.89	43.15	4.36	0.342	0.749	4.006	90.76

这与 BABU et al^[28] 的发现一致。对于石墨来说, d_{002} 的最大值为 0.344 nm, 但是对于本次研究中的许多煤焦样品来说, d_{002} 的取值大于 0.344 nm, 从图 5 中还可以看出, 这部分煤焦微晶结构所对应的 L_a 较小, 说明煤焦样品中一部分碳结构石墨化程度很低。

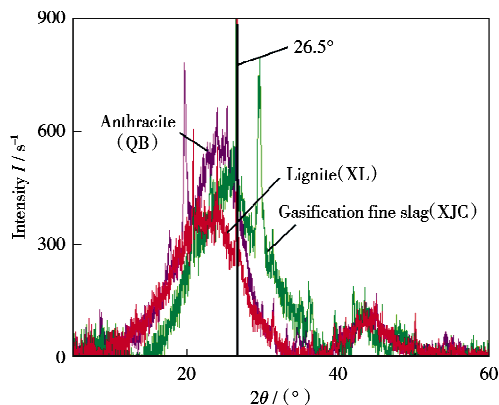


图 4 煤焦和气化细渣的 XRD 光谱

Fig. 4 XRD spectra of lignite char, anthracite char and gasification fine slag

2.3 煤焦微观结构对燃烧反应性的影响

煤焦微晶结构对煤焦的燃烧反应性有着至关重要

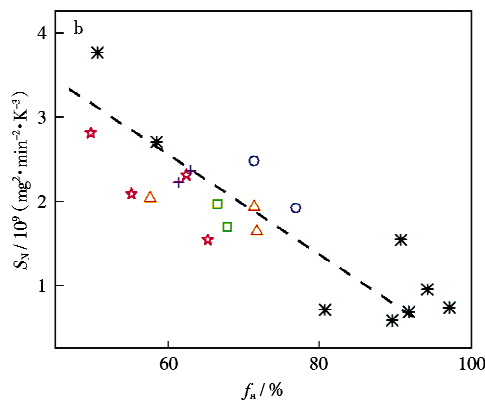
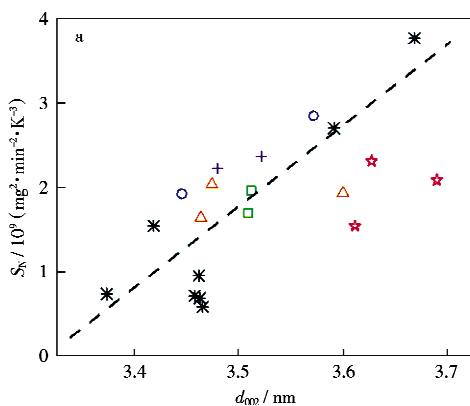


图 6 煤焦的综合燃烧特性指数 S_N 随晶面层片间距 d_{002} 和芳香性 f_a 的变化

Fig. 6 Variation of S_N with inter-layer spacing d_{002} and aromaticity f_a

○ Anthracite; □ Lean coal; △ Bituminous coal; ★ Lignite
+—Slime; *—Gasification fine slag

说明煤焦的燃烧反应活性下降。图 7 所示为煤焦的活化能 E 随晶面层片间距 d_{002} 和芳香性 f_a 的变化关系。由图 7 可以看出, 随着芳香性的增加, 反应的活化能增加, 这与 EVERSON et al^[14] 的结论相同。煤焦芳香性增加, 说明煤焦结构向有序化方向发展; 活化能增加, 表明煤焦的燃烧活性下降。综上, 可以认为煤焦微晶结构的有序化导致了燃烧反应性的下降。由图 7 还可以看出, 煤焦芳香性与活化能之间表现出很强的线性关系, 认为可以将芳香性作为表

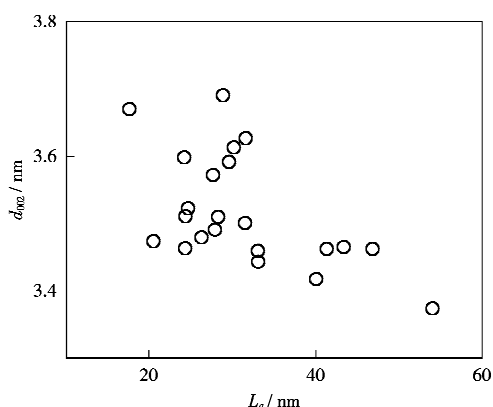


图 5 晶面层片间距随平均微晶直径的变化

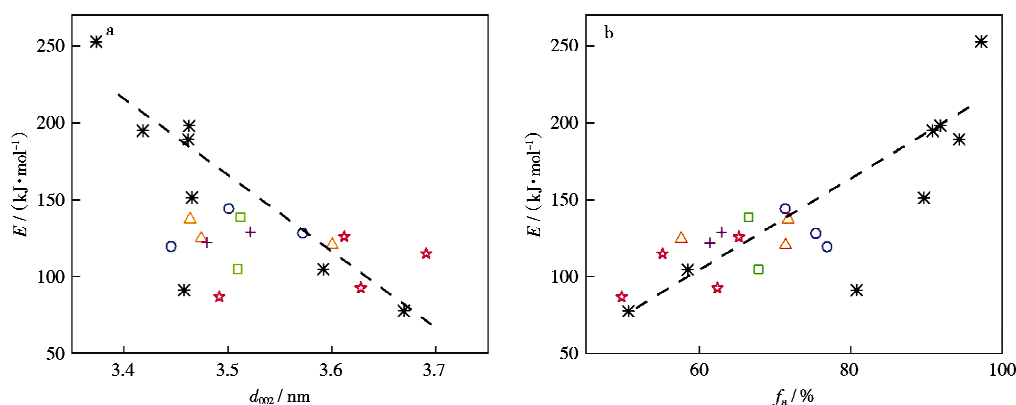
Fig. 5 Variation of inter-layer spacing d_{002} with particle size L_a

要的影响, 为此将表征微晶结构和燃烧反应性的参数进行关联, 以探究二者之间的关系。由于部分样品的(100)峰比较微弱, 因此采用(002)峰的特征参数作为代表性参数。图 6 所示为煤焦的综合燃烧特性指数 S_N 随晶面层片间距 d_{002} 和芳香性 f_a 的变化关系。由图 6 可知, S_N 与 d_{002} 和 f_a 呈现出较强的相关性。 d_{002} 减小、 f_a 增加时, 煤焦的微晶结构向有序化方向发展, 可以看到综合燃烧特性指数 S_N 减小,

征煤焦活化能的参数。也正因为这种强相关性, 在众多表征煤焦微观结构的参数中, 认为芳香性更具代表性。

3 结 论

1) 煤的变质程度影响煤焦的燃烧反应性。随着煤变质程度的提高, 原始煤种的干燥无灰挥发分含量下降, 所制得煤焦的 T_{max} 升高, 表明燃烧反应

图7 煤焦活化能 E 随晶面层片间距 d_{002} 和芳香性 f_a 的变化Fig. 7 Variation of E with inter-layer spacing d_{002} and aromaticity f_a

○—Anthracite; □—Lean coal; △—Bituminous coal; ★—Lignite
+—Slime; *—Gasification fine slag

性降低。

2) 使用较为全面的参数表征了煤焦的燃烧反应性和微观结构。煤经过热解之后,随着煤焦微晶层片间距 d_{002} 的减小、芳香性 f_a 的增加,煤焦的微观结构向有序化方向发展,相应地,煤焦的燃烧活性的变化表现为:综合燃烧特性指数 S_N 减小,燃烧反

应的活化能 E 增加,这表明煤焦微晶结构有序化是导致燃烧反应性下降的主要原因之一。同时观察到煤焦芳香性与活化能之间表现出很强的线性关系,因此可以将芳香性作为表征煤焦活化能的参数。在众多表征煤焦微观结构的参数中,认为芳香性更具代表性。

参 考 文 献

- [1] MIURA K, HASHIMOTO K, SILVESTON P L. Factors Affecting the Reactivity of Coal Chars During Gasification, and Indices Representing Reactivity[J]. Fuel, 1989, 68(11): 1461-1475.
- [2] LU Liming, KONG Chunhua, SAHAJWALLA V, et al. Char Structural Ordering During Pyrolysis and Combustion and Its Influence on Char Reactivity[J]. Fuel, 2002, 81(9): 1215-1225.
- [3] 董爱霞, 张守玉, 王健, 等. 煤焦燃烧特性及反应活性探究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(1): 87-91.
DONG Aixia, ZHANG Shouyu, WANG Jian, et al. Combustion Performance and Reaction Activity of Coal Char[J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(1): 87-91.
- [4] 张守玉, 吕俊复, 王文选, 等. 热处理对煤焦反应性及微观结构的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(6): 673-678.
ZHANG Shouyu, LYU Junfu, WANG Wenxuan, et al. Effect of Heat Treatment on the Reactivity and Microstructure of Coal-char[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(6): 673-678.
- [5] 徐秀峰, 崔洪, 顾永达, 等. 煤焦制备条件对其气化反应性的影响[J]. 燃料化学学报, 1996, 24(5): 404-410.
XU Xiufeng, CUI Hong, GU Yongda, et al. Influence of Charring Conditions of Coal Chars on Their Gasification Reactivity by Air[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(5): 404-410.
- [6] BEELEY T, CRELLING J, GIBBINS J, et al. Transient High-temperature Thermal Deactivation of Monomaceral-rich Coal Chars[J]. Symposium (International) on Combustion, 1996, 26(2): 3103-3110.
- [7] BLACKWOOD J D, CULLIS B D, MCCARTHY D J. Reactivity in the System Carbon-hydrogen-methane[J]. Australian Journal of Chemistry, 1967, 20(8): 1561-1570.
- [8] BLAKE J H, BOPP G R, JONES J F, et al. Aspects of Reactivity of Porous Carbons with Carbon Dioxide[J]. Fuel, 1967, 46: 115.
- [9] RADOVIC L R, WALKER P L Jr, JENKINS R G, et al. Importance of Carbon Active Sites in the Gasification of Coal Chars[J]. Fuel, 1983, 62(7): 849-856.
- [10] DAVIS K A, HURT R H, YANG N Y C, et al. Evolution of Char Chemistry, Crystallinity, and Ultrafine Structure During Pulverized-coal Combustion[J]. Combustion and Flame, 1995, 100(1/2): 31-40.
- [11] SENNECA O, RUSSO P, SALATINO P, et al. The Relevance of Thermal Annealing to the Evolution of Coal Char Gasification Reactivity[J]. Carbon, 1997, 35(1): 141-151.
- [12] LI Meifen, ZENG Fangui, CHANG Haizhou, et al. Aggregate Structure Evolution of Low-rank Coals During Pyrolysis by In-situ X-ray Diffraction[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 116/117: 262-269.
- [13] ZHU Xiaoling, SHENG Changdong. Evolution of the Char Structure of Lignite Under Heat Treatment and Its Influences on Combustion Reactivity[J]. Energy and Fuels, 2010, 24(1): 152-159.
- [14] EVERSON R C, OKOLO G N, NEOMAGUS H W J P, et al. X-ray Diffraction Parameters and Reaction Rate Modeling for Gasification and Combustion of Chars Derived from Inertinite-rich Coals[J]. Fuel, 2013, 109(7): 148-156.

- [15] 景旭亮,王志青,房倚天,等. 煤焦燃烧反应性与其物理化学性质的关系[J]. 煤炭转化, 2018, 41(4): 27-33.
JING Xuliang, WANG Zhiqing, FANG Yitian, *et al.* Relationship Between Combustion Reactivity of Coal Chars and Their Physicochemical Properties[J]. Coal Conversion, 2018, 41(4): 27-33.
- [16] 段伦博,赵长遂,李英杰,等. 不同热解气氛煤焦结构及燃烧反应性[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2009, 39(5): 988-991.
DUAN Lunbo, ZHAO Changsui, LI Yingjie, *et al.* Structure and Combustion Reactivity of Coal Char Pyrolyzed in Different Atmospheres[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2009, 39(5): 988-991.
- [17] 孙 锐,廖 坚,Leungo Kelebopile,等. 等温热重分析法对煤焦反应动力学特性研究[J]. 煤炭转化, 2010, 33(2): 57-63.
SUN Rui, LIAO Jian, KELEBOPILE L, *et al.* Study on Oxidation Reactivity by Isothermal Thermogravimetric Method[J]. Coal Conversion, 2010, 33(2): 57-63.
- [18] 聂其红,孙绍增,李争起,等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J]. 燃烧科学与技术, 2001(1): 72-76.
NIE Qihong, SUN Shaozeng, LI Zhengqi, *et al.* Thermogravimetric Analysis on the Combustion Characteristics of Brown Coal Blends[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2001(1): 72-76.
- [19] JOHNSON C A, PATRICK J W, THOMAS K M. Characterization of Coal Chars by Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction and Reflectance Measurements[J]. Fuel, 1986, 65(9): 1284-1290.
- [20] WATANABE I, SAKANISHI K, MOCHIDA I. Changes in Coal Aggregate Structure by Heat Treatment and Their Coal Rank Dependency[J]. Energy and Fuels, 2002, 16(1): 49-52.
- [21] 李金泽,王杰平,孙 章. 煤及其热解过程中微观结构的光谱学研究进展[J]. 燃料与化工, 2020, 51(2): 8-13.
LI Jinze, WANG Jieping, SUN Zhang. Progress of Microstructures of Coals and Those During Pyrolysis Process by Spectroscopy[J]. Fuel and Chemical Processes, 2020, 51(2): 8-13.
- [22] SCHOENING F R L. X-ray Structural Parameter for Coal[J]. Fuel, 1982, 61(8): 695-699.
- [23] 刘冬冬,高继慧,吴少华,等. 热解过程煤焦微观结构变化的 XRD 和 Raman 表征[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(7): 39-45.
LIU Dongdong, GAO Jihui, WU Shaohua, *et al.* XRD and Raman Characterization of Microstructure Changes of Char During Pyrolysis[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 48(7): 39-45.
- [24] SADHUKHAN A K, GUPTA P, SAHA R K. Characterization of Porous Structure of Coal Char from a Single Devolatilized Coal Particle; Coal Combustion in a Fluidized Bed[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(5): 692-700.
- [25] LU Liming, SAHAJWALLA V, KONG Chunhua, *et al.* Quantitative X-ray Diffraction Analysis and Its Application to Various Coals[J]. Carbon, 2001, 39(12): 1821-1833.
- [26] 陈昌国,鲜学福. 煤结构的研究及其发展[J]. 煤炭转化, 1998, 21(2): 7-13.
CHEN Changguo, XIAN Xuefu. Process in the Research of Coal Structure[J]. Coal Conversion, 1998, 21(2): 7-13.
- [27] WATANABE I, SAKANISHI K, MOCHIDA I. Changes in Coal Aggregate Structure by Heat Treatment and Their Coal Rank Dependency[J]. Energy and Fuels, 2002, 16(1): 49-52.
- [28] BABU V S, SEEHRA M S. Modeling of Disorder and X-ray Diffraction in Coal-based Graphitic Carbons[J]. Carbon, 1996, 34(10): 1259-1265.

Microscopic Characterization of Different Coal Chars and Their Influence on Combustion Reactivity

LI Jingyuan ZHANG Man ZHANG Yang WU Yuxin LYU Junfu

(Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, 100084 Beijing, China)

ABSTRACT Reaction of char dominates the combustion of coal in terms of the time scale and heat release, thus the reactivity of char is essential. Some researchers found that the coal char combustion reactivity is the function of its microstructure and the devolatilization temperature, so it is necessary to further study the relationships between the combustion reactivity and the microstructure of char. In order to study their relationships, 22 samples were selected for the experiment, including anthracite, bituminous coal, lean coal, lignite, slime and gasification fine slag. The thermogravimetry analyzer (TGA) was employed to evaluate the char combustion reactivity. Moreover, the microstructure of the char was measured by X-Ray Diffraction (XRD). It is found that there is a strong correlation between the microcrystalline structure parameters of coal char and combustion reactivity parameters. This correlation shows that the combustion reactivity decreases with the increase of microstructure order of coal char. According to the relationship between coal char aromaticity and activation energy, aromaticity can be used as a parameter to characterize activation energy of coal char.

KEYWORDS char, combustion reactivity, XRD, microstructure, kinetics

(责任编辑 刘改换)