

李志强,景晓霞,刘 晓,等.褐煤的热处理及其提质煤在  $\text{CO}_2$  气氛中的热解气化行为[J].煤炭学报,2015,40(2):463-469. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2014.0322

Li Zhiqiang, Jing Xiaoxia, Liu Xiao et al. Thermal pretreatment of lignite and the pyrolysis and gasification properties of upgrading coal in  $\text{CO}_2$  [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(2):463-469. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2014.0322

## 褐煤的热处理及其提质煤在 $\text{CO}_2$ 气氛中的 热解气化行为

李志强,景晓霞,刘 晓,张艳丽,景凯歌,常丽萍,鲍卫仁

(太原理工大学 煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地 山西 太原 030024)

**摘 要:**为了考察预处理对褐煤后续热转化行为的影响,以内蒙古胜利褐煤为研究对象,分别在不同气氛和温度下对其进行热处理,并使用热重分析仪对预处理提质煤样进行  $\text{CO}_2$  气氛下的热解气化研究。研究表明,在  $\text{Ar}$ 、 $\text{CO}_2$  气氛下热处理的褐煤表面的各类含氧官能团含量随其受热温度的升高逐渐减少,部分脂肪侧链断裂脱落,芳香氢有所增加;在空气气氛下热处理后,煤表面发生氧化,随着温度的升高,羟基减少,羧基、羰基以及醚键都逐渐增加,脂肪氢有所减少。在  $\text{Ar}$ 、 $\text{CO}_2$  气氛下预处理褐煤的热解、气化行为相差不大,而空气预处理后的褐煤有着较大的气化速率,最大气化速率温度也相应提前;预处理温度升高,会导致褐煤热解的起始温度推迟、热解速率减慢,以及在气化阶段最大失重率的略微增加。

**关键词:**褐煤;热处理;化学结构;热解;气化

中图分类号:TQ530.2

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2015)02-0463-07

## Thermal pretreatment of lignite and the pyrolysis and gasification properties of upgrading coal in $\text{CO}_2$

LI Zhi-qiang, JING Xiao-xia, LIU Xiao, ZHANG Yan-li, JING Kai-ge, CHANG Li-ping, BAO Wei-ren

(State Key Laboratory Breeding Base of Coal Science and Technology Co-founded by Shanxi Province and the Ministry of Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** In order to investigate the effects of pretreatment on further thermal conversion, a lignite from Shengli mine in China was used as an experimental coal sample and pretreated thermally under the conditions of various temperatures and gas medium in this study. The pyrolysis and gasification behaviors of pretreated lignite in  $\text{CO}_2$  were observed by using thermogravimetric analyzer and related with the structural changes of lignite before and after the pretreatment. The results show that various oxygen-containing groups and aliphatic-H decrease with increased temperature while aromatic-H increased slightly in  $\text{Ar}$  and  $\text{CO}_2$ . However, the oxygen-containing groups increase except for hydroxyl with the raised temperature due to the oxidation of lignite pretreated in air. Compared with lignite samples pretreated in  $\text{Ar}$  and  $\text{CO}_2$  with the similar pyrolysis and gasification reactivity, air-pretreated lignite has a higher gasification reaction rate and lower relevant temperature because of increasing reactive oxygen sites. As the pretreatment temperature rises, the initial temperature of pyrolysis delays, pyrolysis rate decreases and also the maximum loss of weight in gasification process increases slightly.

**Key words:** lignite; thermal treatment; chemical structure; pyrolysis; gasification

收稿日期:2014-03-14 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB214902);国家国际科技合作专项资助项目(2013DFG61490)

作者简介:李志强(1987—),男,山西吕梁人,硕士研究生。E-mail: wacxj3344@163.com。通讯作者:鲍卫仁(1964—),男,山西应县人,教授,博士生导师。Tel:0351-6010482, E-mail: baoweiren@tyut.edu.cn

近年来,随着煤炭能源需求量的持续增长,优质烟煤和无烟煤被过度开采和利用,能源安全和环境保护问题日益突出,褐煤的高效利用以及洁净转化对于缓解能源危机起着越来越重要的作用。我国褐煤资源丰富,已探明的储量约占全国煤炭保有储量的 13%,但因褐煤具有较高的含水量和挥发分、易风化和自燃、不利于储存和长途运输等特点,严重制约了褐煤的开发利用<sup>[1-3]</sup>。在对褐煤进行燃烧、气化或制浆等应用之前,需要褐煤进行脱水提质预处理,改善煤结构,进而提高热值,改变热解产物分布以及气化产物技术适应性等<sup>[4-6]</sup>。因此,通过不同方式将褐煤提质,改善其能量密度对于褐煤的后续多渠道高效利用以及环境保护具有重要的意义。

国内外学者对褐煤预处理的研究显示,预处理方式对褐煤的成浆及气化特性具有影响<sup>[7]</sup>,发现水洗后热处理对褐煤的气化反应性影响不大,而酸洗后热处理则会大大降低煤的气化反应性;在 He 气氛下对褐煤加热预处理,与未经处理的煤相比,250 °C 以上的热预处理会导致半焦收率的增加,而焦油收率的减少<sup>[8]</sup>;隔绝空气条件下将煤在 150 ~ 200 °C 下预处理 1 h,同未处理的煤相比,挥发分收率和焦油收率都有所提高<sup>[9]</sup>;褐煤在热预处理后结构的改变对热解反应存在影响<sup>[5]</sup>,与原煤相比, N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 气氛下热预处理煤样后热解水收率下降,热解气收率增加,过热水蒸气热预处理后,焦油收率提高,且热解焦油组成的变化与预处理气氛、温度密切相关;高温高压水热改性后褐煤结构的改变影响热解气体产物的析出特性<sup>[10]</sup>,煤样经过水热改性后,随着改性终温的提高,煤热解气中的 H<sub>2</sub>、CO 以及 CO<sub>2</sub> 的产量下降,而 CH<sub>4</sub> 的产量升高且热解气热值也增大;氧化预处理能阻止强黏煤的缩合过程,产生活性更高的煤焦<sup>[11]</sup>,明显改善了煤焦的反应性<sup>[12]</sup>。

低变质程度褐煤的表面稳定性相对较差,一些热稳定性差的含氧、侧链基团在脱水提质过程中将会发生一定程度的变化,但该过程的操作对提质褐煤热转化反应性的影响如何,以及与其结构形态变化的关联尚不明确。本文以内蒙古胜利褐煤为研究对象,对褐煤在不同气氛以及不同温度下进行热预处理,考察热处理条件对煤结构和官能团变化的影响,并与后续 CO<sub>2</sub> 气氛下热解和气化反应性进行关联,以期对褐煤的高效转化利用提供基础理论支持。

## 1 实 验

### 1.1 煤样制备

采用储量丰富并具有代表性的胜利褐煤为研究对象,在 N<sub>2</sub> 气氛保护下进行研磨,筛选粒径范围为

0.250 ~ 0.425 mm 的煤样作为实验用样,其工业分析和元素分析见表 1。

表 1 实验用煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal sample %

工业分析			元素分析				
$M_t$	$A_{ad}$	$V_{daf}$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$O_{daf}^*$	$N_{daf}$	$S_{daf}$
30.8	18.1	42.7	69.8	3.0	24.7	1.4	1.1

注:\* 表示采用差减法获得。

褐煤的热提质实验在恒温立式管式炉内进行,管式炉中间有 10 cm 的恒温区,温度由控温仪控制,采用石英玻璃管(长度约 60 cm,内径约为 2 cm)作为反应器,由 K 型热电偶进行温度的测定;以 10 °C/min 的速率进行升温,同时自上而下通入流量为 400 mL/min 的实验用气进行吹扫,排尽系统内的空气;待达到预设温度后,将储样管中预置的约 2 g 煤样(准确称重)引入反应管内,恒温加热 1 h。实验用气选择 Ar、CO<sub>2</sub> 和空气 3 种气氛,Ar、CO<sub>2</sub> 气氛下的温度选取 160、240、320 °C 三个点,空气气氛下选取 80、160 和 240 °C (避免煤样在较高温度下发生燃烧现象)。热处理结束后,在实验用气保护下将反应管从加热炉中取出,冷却至室温,对其称重,得到不同条件下的提质煤样,并进行下一步的热解、气化实验。Ar 中 160 °C 热处理后的煤样表示为 Ar-DC160 °C,其他温度下处理的提质煤命名方法类似,原煤表示为 RC。褐煤的热处理装置如图 1 所示。

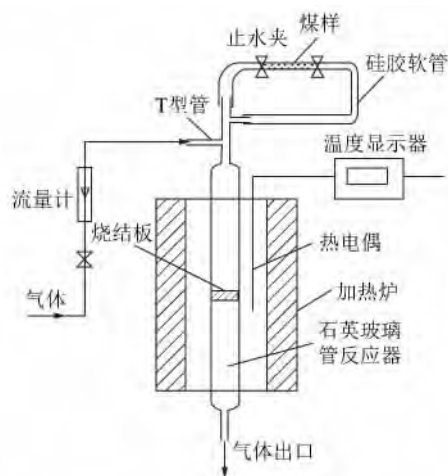


图 1 褐煤加热装置

Fig. 1 Schematic diagram of heating device for lignite

### 1.2 FTIR 表征

不同条件下加热提质煤采用德国 BRUKER 公司生产的 VERTEX 70 傅里叶原位漫反射红外光谱仪进行表征,分辨率为 8 cm<sup>-1</sup>,500 次累加扫描。为了尽

可能避免红外测试操作过程中提质煤不稳定的表面基团的变化,采用不研磨压片可以直接测试的漫反射红外光谱表征,准确称取煤样约 30 mg 于坩埚中,表面刮平后进行扫描,获得褐煤提质前后官能团的变化情况。

### 1.3 热解及气化实验

实验采用德国 Netzsch 公司生产的 STA409C 型热分析仪,准确称取 30 mg 煤样置于样品坩埚,常压下通入 CO<sub>2</sub> 气氛,气体流量为 100 mL/min,加热速率为 10 °C/min,从室温升至 1 000 °C,升温前使用

CO<sub>2</sub> 反应气体预吹扫 30 min。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 热处理气氛和温度对煤表面结构的影响

褐煤表面具有丰富的含氧官能团,对其加热提质实际上是一个去氢、富碳的过程。煤的红外光谱分析一般有三大大类特征吸收峰<sup>[13-14]</sup>,即脂肪结构吸收峰、芳环吸收峰和含氧基团吸收峰。褐煤在不同温度下,经过不同气氛热处理后,表面化学结构变化的漫反射红外表征结果如图 2 所示。

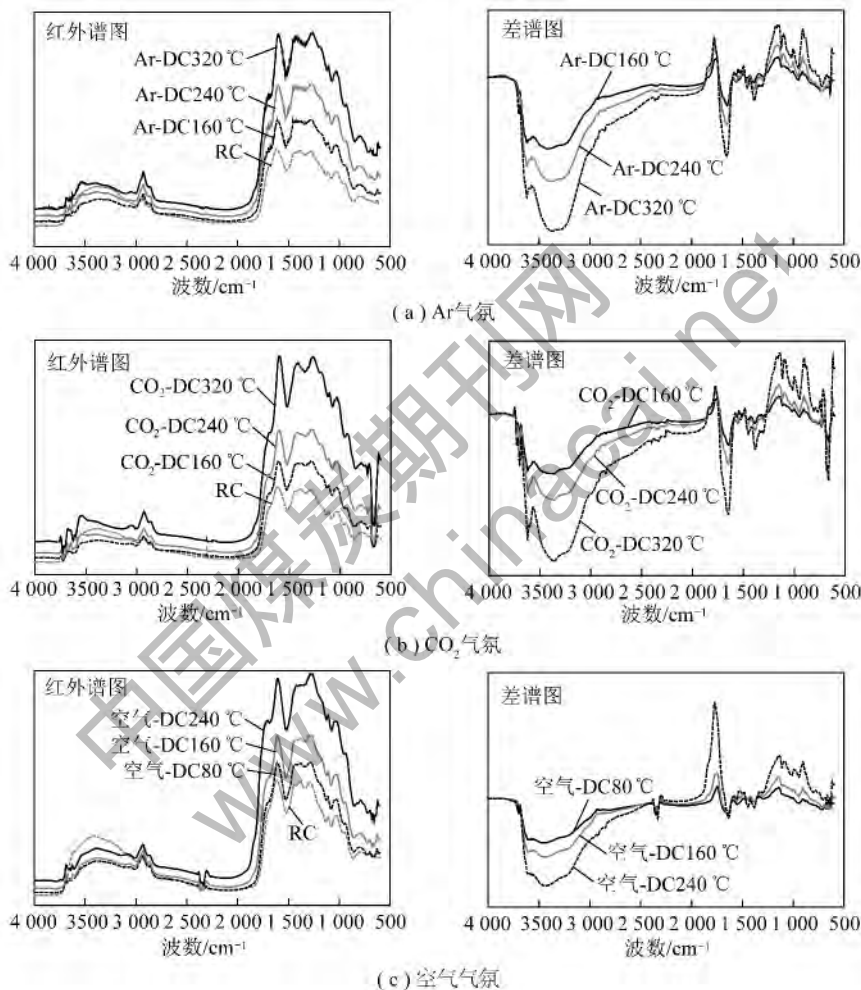


图2 褐煤在 Ar、CO<sub>2</sub>、空气气氛中热处理后的漫反射红外谱图及其差谱图

Fig. 2 DRIFT spectra and difference spectra of lignite pretreated thermally in Ar, CO<sub>2</sub>, air atmosphere

由图 2(a) 红外谱图可知,在 3 600 ~ 3 200 cm<sup>-1</sup> 处有较强的吸收峰,此峰归属于煤中各种类型的羟基吸收峰;在 2 925 ~ 2 850 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰为脂肪烃 C—H 伸缩振动峰,1 450 和 1 380 cm<sup>-1</sup> 为其弯曲振动吸收峰;1 610 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为芳环 C=C 的振动峰;1 800 ~ 1 650 cm<sup>-1</sup> 处归属于羰基的伸缩振动峰,1 260 cm<sup>-1</sup> 处为醚键的伸缩振动峰。相比原煤(RC),不同温度下热提质后的褐煤谱图均有一定的变化,表明加热使得煤表面化学结构(主要包括

脂肪烃及含氧官能团)发生了变化。由于褐煤中含有较多水分,羟基的吸收谱带较宽,使得甲基和亚甲基谱峰的基线较高,而羰基和羟基的种类较多,直接从谱图观察这些基团的变化较为困难,为了直观便捷探究煤提质后表面化学结构的变化,通过校正谱图基线并将褐煤提质后的谱图与原煤谱图差减进行比较。谱图差减后,差谱为正峰说明该波数对应的官能团吸收强度较原煤增加,亦即该种官能团相对含量增加,反之则减少。

分析图 2(a) 的差谱图可以看出:在羟基伸缩振动区域( $3\ 600 \sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ ) 谱峰的吸收强度较原煤都有所降低,且随加热温度的升高,差值变大,说明—OH 的相对含量在褐煤提质过程中逐渐减少,其中包括水分的脱除以及不同类型羟基的断裂和脱除。当温度升高时,吸收谱峰变得窄而尖,逐渐向  $3\ 360\ \text{cm}^{-1}$  附近集中,说明羟基的类型趋于减少,尤其二聚体缔合的酚羟基氢键的断裂和羧基的脱除,使得羟基类型逐渐趋于单一化。脂肪烃 C—H 的吸收强度随热处理温度的升高明显减弱,说明加热过程促进了脂肪侧链的断裂与脱落,可能转化为甲烷释放出去,此外在  $1\ 450$  和  $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$  处亚甲基和甲基弯曲振动的减弱也说明了这一点。羰基的振动区域稍显复杂,吸收谱带比较宽( $1\ 800 \sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ ) 羰基基本上随煤样热处理温度的升高而减少,尤其酮羰基和羧基中的羰基( $1\ 750 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ ) 在提质过程中分解非常明显。当然,不同类型的羰基反应机理不同,醛羰基以及部分酯羰基除了分解,也有可能和氢自由基结合被还原成羟基。煤中的醚键以芳香醚和环醚为主,与原煤相比,经过  $160\ ^\circ\text{C}$  和  $240\ ^\circ\text{C}$  热处理后的煤样在醚氧键( $1\ 260\ \text{cm}^{-1}$ ) 的吸收强度差别不明显,说明醚氧键相对比较稳定,而  $320\ ^\circ\text{C}$  热处理后醚氧键含量有所减少。醚氧键作为连接芳香大分子结构的桥键,对煤的反应活性有很大影响。 $800\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为芳香 C—H 的面外弯曲振动峰,随着热处理温度的升高略微增加,这是由于随着芳香环上侧链的脱落和脱羧反应的发生,氢自由基发生转移,取代了侧链的位置,导致芳烃趋向于稳定。辛海会等<sup>[15]</sup> 在  $\text{N}_2$  中加热处理低阶煤发现,主要活性官能团总量以及所占比例都逐渐减小,特别是羧基和羟基含量都随温度升高而减小的幅度较大。

由图 2(b) 可知,与图 2(a) 结果基本相似,这两种气氛下热处理褐煤的官能团种类没多大差别,只是在  $320\ ^\circ\text{C}$  的较高温度下,谱峰的差值相对较大。在  $160\ 240$  和  $320\ ^\circ\text{C}$  在  $\text{CO}_2$  和 Ar 气氛中对褐煤热处理时,提质煤的回收率分别为  $67.9\%$ 、 $65.6\%$ 、 $62.6\%$  和  $68.1\%$ 、 $65.9\%$ 、 $63.4\%$ ,说明  $\text{CO}_2$  气氛下褐煤的水分和挥发分的脱除率在低于  $240\ ^\circ\text{C}$  时与 Ar 气氛一致,较高温度时因  $\text{CO}_2$  吸附在煤表面形成碳氧复合物而改变了煤分子结构的电子云密度,进而促进了热稳定性相对较差的羧基和羰基等含氧基团的分解和转化。

图 2(c) 可知,与 Ar 气氛不同的是,提质褐煤中官能团的种类和数量都发生了变化。图 2(a)、(b) 的差谱图都可以观察到  $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$  处非缔合的醇

羟基的吸收峰,而在图 2(c) 的差谱图中该峰几乎消失,说明煤中少量的醇羟基被氧化为羰基或羧基,酚羟基的数量也随着温度的升高而减少。脂肪烃 C—H 基团的含量变化与在 Ar 气氛处理后的煤样类似,除部分侧链断裂脱落外,还有部分甲基与亚甲基被氧化。变化程度最大的是羰基的吸收区域,随温度的升高,羰基的总包吸收峰面积增大,说明许多还原性基团被氧化,转化成不同类型的羰基,此外醚键含量也有所增加。较为复杂的是,在煤样被氧化的同时夹杂着部分官能团的分解,单从红外谱图中较难分析出每种官能团的变化机理,但可以确定的是煤样经空气热处理后,含氧量有所增加,这应该会对煤后续的热解、气化反应性有直接影响。

## 2.2 提质预处理煤样的热分析

对  $240\ ^\circ\text{C}$  不同气氛条件下热预处理后的褐煤进行  $\text{CO}_2$  气氛下的热重分析,图 3 为空气气氛下热处理煤样为例的实验结果(为避免煤中水分的影响,按干燥基换算)。

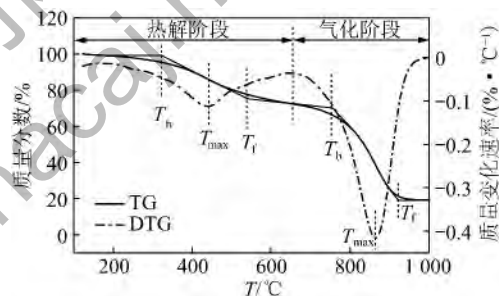


图 3 空气气氛中  $240\ ^\circ\text{C}$  热处理褐煤在  $\text{CO}_2$  中的热重曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of lignite in  $\text{CO}_2$  after being pretreated thermally in air at  $240\ ^\circ\text{C}$

从图 3 可以看出, TG 曲线存在 2 个较大的失重峰,与 DTG 曲线对应分析,认为褐煤在  $\text{CO}_2$  气氛下的整个失重过程包括  $660\ ^\circ\text{C}$  之前的热解和之后的气化反应两个阶段。热解阶段主要发生褐煤解聚和脂肪键、芳香弱键及官能团的断裂;气化阶段则是煤焦和二氧化碳生成一氧化碳的反应。预处理后褐煤热解、气化反应过程的特征参数(起始温度  $T_b$ 、终止温度  $T_f$  和最大质量变化速率  $R_{\max}$  及其对应的温度  $T_{\max}$ 、失重率  $\Delta m$ ) 确定方法为:基于 TG 曲线不同段切线交点确定热解和气化阶段的温度区间,利用热分析软件显示起始温度和终止温度值;从 DTG 曲线上确定最大失重速率和对应的温度,然后基于曲线中的数据计算得到失重率。

原煤及不同气氛下  $240\ ^\circ\text{C}$  热处理煤样的热解气化参数见表 2。可知,热处理气氛对褐煤热解、气化阶段的特征参数均有不同程度的影响。不同条件提质煤结构的差异,对其热解、气化的影响主要表现在

热失重曲线及热解产物的种类和产率上。表 2 显示,与原煤相比,在 Ar 和 CO<sub>2</sub> 气氛中热预处理煤样的热解反应性较原煤明显降低,而气化反应性有略微增加,可以推测热预处理影响了煤样的热转化行为。空气中热处理的煤样,经历了氧化过程,热解起始温度略有升高,显示了官能团的分解行为存在差

异,热解反应性比原煤有所降低;在气化阶段,最大气化速率和失重率都比原煤大,红外谱图显示煤样氧化后表面结构发生了较大变化,含氧基团种类和数量的变化应该是导致空气中提质煤气化反应性提高的原因。

表 2 原煤及不同气氛热处理煤样的热解、气化特征参数

Table 2 Characteristic parameters of raw lignite and samples pretreated thermally in various atmospheres

过程	煤样	$T_b / ^\circ\text{C}$	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$R_{\max} / (\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	$\Delta m / \%$
热解	RC	312.3	539.2	431.6	0.115	28.64
	空气 - DC240 $^\circ\text{C}$	319.2	538.6	430.3	0.115	28.25
	Ar - DC240 $^\circ\text{C}$	322.4	543.4	432.8	0.113	27.28
	CO <sub>2</sub> - DC240 $^\circ\text{C}$	323.8	544.4	432.8	0.112	27.03
气化	RC	764.2	936.2	873.7	0.399	72.39
	空气 - DC240 $^\circ\text{C}$	749.6	926.3	861.2	0.417	73.23
	Ar - DC240 $^\circ\text{C}$	761.8	939.1	874.1	0.405	72.47
	CO <sub>2</sub> - DC240 $^\circ\text{C}$	763.5	942.4	875.6	0.398	72.41

比较 3 种不同的热处理煤样可以看出,空气热预处理过的褐煤在热解和气化阶段的特征温度均明显低于其他两种气氛,尤其在气化阶段。这应该与空气气氛处理的褐煤中含氧官能团在受热过程中的分解和转化反应相对较易有关。焦子阳等<sup>[16]</sup>对低温氧化的煤进行热解产物分析发现,随氧化程度的加深,CH<sub>4</sub>和 H<sub>2</sub>的释放量减少,而 CO 和 CO<sub>2</sub>有所增加,认为煤预氧化后 O 对 H 有一定的攻击转化作用,导致含氢气体产物的比例发生变化,而含氧基团也与碳发生作用导致 CO 和 CO<sub>2</sub>释放量的增加,这应该是预处理提质褐煤在热解、气化过程中表现出相对较大的质量变化速率及较大失重率的主要原因。忽略掉气氛对煤物理结构的影响,相比于另外两种气氛,在空气中热处理褐煤的化学结构组成不同,氧含量的增加使活性位点增多,尤其醚键具有较高的反应活性,进而导致气化反应性有所提高。此外,褐煤在空气预热处理过程中可能会使部分无机矿物被空气氧化,也会增加对气化的催化作用,这些导致其气化反应性优于另外两种预处理提质煤样。Teresa 等<sup>[17]</sup>对 3 种烟煤进行氧化处理发现,这种氧化过程可以提高烟煤的气化反应性,氧化温度越高,时间越长,越有利于气化反应的进行。与 Ar 气氛相比,CO<sub>2</sub> 气氛下提质煤的热解、气化特性主要表现为失重率和最大质量变化速率的降低以及特征温度值的升高,但变化不明显,这主要与 240  $^\circ\text{C}$  下在两种气氛中预处理煤样的结构差别不大有关。

表 3 为原煤及不同温度下 Ar 气氛中热处理褐煤在 CO<sub>2</sub> 中的热解和气化过程中的特征参数结果。

由于热处理温度的不同,煤样在热解阶段表现出了不同的失重行为。惰性气氛下热处理褐煤是去氢富碳脱氧的过程,有效脱除了褐煤中的水分以及部分含氧官能团,破坏了煤结构中大量存在的氢键,降低了煤的交联密度,进而影响到煤的化学结构组成。热处理温度越高,褐煤中的官能团分解程度越大,煤结构的变化越明显。与原煤相比,不同温度热处理后的褐煤热解行为有规律性的变化,热解反应性较原煤都有所降低。褐煤经 160  $^\circ\text{C}$  热处理后,较易脱除的甲氧基以及羧基等发生轻微的分解,导致热解阶段的起始温度和终止温度有略微的滞后,但与原煤差别不大;240  $^\circ\text{C}$  热处理褐煤后,煤中更多的含氧官能团以及脂肪侧链发生分解,造成煤的热解反应性又有所降低;而 320  $^\circ\text{C}$  热处理过的褐煤,脱除了更多的挥发分,含氧官能团以及弱键基团都减少,反应活性降低,在热解时析出挥发分过程较为缓慢,部分热解产物的收率也有所降低,因此失重率减少。很明显,热处理温度越高,褐煤的热解反应性降低越明显。当进入气化反应阶段时,最大失重率和最大失重温度随预处理温度的升高略有增大、初始气化反应温度略有降低,预处理煤样结构上的差别应该是导致该气化阶段特性变化的主要原因,说明热处理温度的不同可能会造成提质煤热解后形成煤焦的产量和碳层结构甚至显微组分的化学组成之间的差别。

总而言之,对褐煤进行一定的预处理,改变处理条件,包括温度、气氛以及处理时间等,提高相应的煤阶,都会或多或少造成热解产物含量的相对变化

甚至焦结构的改变,对褐煤的后续利用包括热解气 条件,能有效提高褐煤的转化利用效率。  
化过程产生影响,探索并准确地掌握合适的预处理

表 3 原煤及不同温度热处理煤样的热解、气化特征参数

Table 3 Characteristic parameters of raw lignite and samples pretreated thermally at various temperatures

过程	煤样	$T_b/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	$R_{\max}/(\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	$\Delta m/\%$
热解	RC	312.3	539.2	431.6	0.115	28.64
	Ar-DC160 $^\circ\text{C}$	315.8	540.6	432.4	0.115	28.18
	Ar-DC240 $^\circ\text{C}$	322.4	543.4	432.8	0.113	27.28
	Ar-DC320 $^\circ\text{C}$	328.5	549.5	437.4	0.110	26.43
气化	RC	764.2	936.2	873.7	0.399	72.39
	Ar-DC160 $^\circ\text{C}$	763.3	936.8	873.5	0.401	72.42
	Ar-DC240 $^\circ\text{C}$	761.8	939.1	874.1	0.405	72.47
	Ar-DC320 $^\circ\text{C}$	759.2	944.8	876.2	0.411	73.15

3 结 论

(1)低阶煤热解和气化时,化学结构中含氧官能团的种类和含量影响着煤的反应活性及产物的组成。Ar 和 CO<sub>2</sub> 气氛下对煤样进行热处理是一个去氢富碳脱氧的过程,其中部分含氧官能团发生分解,煤的碳氧比增大,由于褐煤在这两种气氛中热处理后化学结构差别不大,导致两种热处理煤样在热解和气化过程中没有表现出明显的差异;而空气中热处理褐煤后,煤中的脂肪侧链有所减少,各种含氧官能团增加,活性位点相应增多,使得煤气化反应性得到了提高。

(2)热处理过程可以破坏煤中的氢键以及交联键,提高褐煤的能量密度以及固定碳含量。相比于原煤,经过热处理后的煤样热解反应性降低,而气化反应性有所提高。褐煤经过热处理后化学结构发生了不同程度的变化,随着处理温度的升高,含氧基团以及脂肪侧链分解程度加深,煤的芳香层逐渐向有序化晶形结构发展,热处理温度越高,褐煤的热解反应性降低的越明显;热处理后煤结构的差异也引起了煤气化反应性的不同,随着热处理温度的升高,气化反应性略有增加。

参考文献:

[1] 赵 虹,郭 飞,杨建国. 印尼褐煤的吸附特性和脱水研究[J]. 煤炭学报 2008 33(7):799-802.  
Zhao Hong,Guo Fei,Yang Jianguo. Adsorption characteristic of Indonesia lignite and dewatering experiment[J]. Journal of China Coal Society 2008 33(7):799-802.

[2] Yu Jianglong,Tahmasebi Arash,Han Yanna et al. A review on water in low rank coals:The existence,interaction with coal structure and effects on coal utilization[J]. Fuel Processing Technology, 2013,106:9-20.

[3] Yang Yunlong,Jing Xiaoxia,Li Zhiqiang,et al. Effect of drying

conditions on moisture re-adsorption performance of dewatered lignite[J]. Drying Technology 2013 31:1430-1437.

[4] 初 荣,高晶晶. 褐煤低温热解提质试验研究[J]. 煤炭科学技术 2012 40(10):95-99.  
Chu Mo,Gao Jingjing. Experiment study on low temperature pyrolysis upgrading of lignite[J]. Coal Science and Technology 2012 40(10):95-99.

[5] 董鹏伟,岳君容,高士秋,等. 热预处理影响褐煤热解研究[J]. 燃料化学学报 2012 40(8):897-905.  
Dong Pengwei,Yue Junrong,Gao Shiqiu,et al. Influence of thermal pretreatment on pyrolysis of lignite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2012 40(8):897-905.

[6] Sakaguchi M,Laursen K,Nakagawa H,et al. Hydrothermal upgrading of Loy Yang brown coal:Effect of upgrading conditions on the characteristics of the products[J]. Fuel Processing Technology, 2008 89(4):391-396.

[7] 孙 晔,王兴军,冯婷婷,等. 预处理对鲁霍褐煤的成浆及气化特性的影响[J]. 煤炭学报 2013 38(11):2042-2046.  
Sun Ye,Wang Xingjun,Feng Tingting,et al. Effect of pretreatment on its slurryability and gasification reactivity of Luhuo lignite[J]. Journal of China Coal Society 2013 38(11):2042-2046.

[8] Zeng C,Wu H,Hayashi J J,et al. Effects of thermal pretreatment in helium on the pyrolysis behavior of Loy Yang brown coal[J]. Fuel 2005 84(12):1586-1592.

[9] Miura K,Mae K,Sakurada K,et al. Flash pyrolysis of coal following thermal pretreatment at low-temperature[J]. Energy Fuels, 1992 6(1):16-21.

[10] 邹祥波,王智化,岑可法,等. 提质褐煤的快速热裂解气体产物的析出特性[J]. 燃料科学与技术 2013 19(3):268-273.  
Zou Xiangbo,Wang Zhihua,Cen Kefa,et al. Release characteristics of gaseous products during rapid pyrolysis of upgraded lignite[J]. Journal of Combustion Science and Technology,2013,19(3):268-273.

[11] Maloney D J,Jenkins R G. Influence of coal preoxidation and the relation between char structure and gasification potential[J]. Fuel 1985 64:1415-1421.

[12] Mahajan O P,Komatsu M,Walker P L Jr. Low-temperature air oxidation of caking coals. 1. Effect on subsequent reactivity of chars

- produced[J]. Fuel, 1980, 59(3): 3-10.
- [13] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 115-130.
- Xie Kechang. Coal structure and reactivity [M]. Beijing: Science Press, 2002: 115-130.
- [14] 冯杰, 李文英, 谢克昌. 傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(5): 362-366.
- Feng Jie, Li Wenying, Xie Kechang. Research on coal structure using FTIR[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, 31(5): 362-366.
- [15] 辛海会, 许德明, 许涛, 等. 低阶煤低温热反应特性的原位红外研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36(9): 1528-1532.
- Xin Haihui, Xu Deming, Xu Tao, et al. Thermal reaction characteristics of low rank coal at low-temperature by in-situ infrared [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(9): 1528-1532.
- [16] 焦子阳, 刘丽丽, 李冬阳, 等. 低温氧化破粘对煤炭地下气化热解特性的影响[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(5): 28-30.
- Jiao Ziyang, Liu Lili, Li Dongyang, et al. Effect of low-temperature oxidation decaking on characteristic of underground coal gasification pyrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2011, 17(5): 28-30.
- [17] Teresa Álvarez, Fuertes A B, Pis J J. Influence of coal oxidation upon char gasification reactivity [J]. Fuel, 1995, 74(5): 729-735.

## 关于征集第十届全国采矿学术会议论文的通知

由中国煤炭学会、中国工程院能源与矿业工程学部和中国金属学会、中国有色金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国矿业联合会、中国黄金协会、中国核学会、中国岩石力学与工程学会联合主办的第十届全国采矿学术会议拟定于2015年9月召开。现将论文征集有关事项通知如下。

### 一、会议主题与内容

第十届全国采矿学术会议。英文名称“China Mining Academic Conference”, 简称“CMAC”。主题是: “绿色开采与科学利用”。主要内容是分析总结我国能源与矿业改革发展成就, 研究探索相关学科发展战略; 交流煤炭、冶金、化工、建材(硅酸盐)、核能等采矿业战略规划、设计研发、生产制造、加工利用、生态环境、经营管理等领域新技术和成果。

### 二、征文范围与内容

围绕大会主题, 广泛征集相关学科在理论、实验、工程、技术、新产品研发、矿产资源开发利用与产业链延伸、矿山生态文明建设和矿业可持续发展等方面的论文。

征文涉及学科范畴: ①地球科学; ②工程与技术科学基础学科; ③材料科学; ④矿山工程技术; ⑤冶金工程技术; ⑥能源科学技术; ⑦核科学技术; ⑧化学工程; ⑨环境科学技术及资源科学技术; ⑩管理学; ⑪清洁能源科学技术; ⑫其他相关学科。

### 三、投稿须知

会议将组织学术委员会专家统一对于征集的论文进行评审, 通过评审的论文将正式出版论文集(含光盘), 并通过国内文献数据库(CNKI)进行全文电子刊发。特别优秀论文将由《煤炭学报》、《岩石力学与工程学报》、《中国矿业》及煤炭行业学术期刊工作委员会所属各学术期刊予以正式发表。论文征集和评审不向作者收取费用, 被推荐到正式刊物录用的论文费用标准由作者与期刊自行商定。

论文征集工作截止到2015年6月30日, 论文作者须在5月底前将论文摘要(300字内)电子版报送会务组。

### 四、联系方式

第十届全国采矿学术会议组委会办公室

参会报名: 岳燕京、赵奇 010-84262778 010-84264526(传真), 13801023690

展览赞助: 昌孝存 010-84262868, 13810841418

论文征集: 白希军 010-84264419, 15510011048

投稿邮箱: bxj@chinacs.org.cn

中国煤炭学会网站: www.chinacs.org.cn