

DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60034-8

长焰煤分选组分对高硫炼焦煤热解硫变迁及焦反应性的调控

李文广^{1,2}, 申岩峰^{1,2}, 郭 江^{1,2}, 孔 娇^{1,2}, 王美君^{1,2,*}, 常丽萍^{1,2}

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用重介质分选法得到长焰煤不同密度级分选组分, 利用红外、拉曼、热重、基式流动度、静态氮吸附仪、X 射线衍射仪等手段分析研究了不同分选组分对高硫炼焦煤热解过程中硫变迁及焦反应性的影响。结果表明, 低密度组分含有较多的脂肪侧链, 结构有序度低, 而矿物质和惰质组则富集于高密度组分中。低密度级组分由于碱性矿物质含量少, 脂肪侧链多, 与高硫炼焦煤共热解的脱硫率明显高于高密度组分。低密度组分中的中等分子量组分对胶质体的性质影响较小, 高密度组分的矿物质和惰质组分对胶质体的劣化作用更加明显, 同时使焦样的微晶结构有序度降低, 缺陷位增多, 粒焦的反应性升高。

关键词: 长焰煤; 分选组分; 热解; 焦炭反应性; 硫含量

中图分类号: TQ530.2

文献标识码: A

Effect of flotation fractions of long-flame coal on regulation of sulfur and coke reactivity during pyrolysis of high-sulfur coking coal

LI Wen-guang^{1,2}, SHEN Yan-feng^{1,2}, GUO Jiang^{1,2}, KONG Jiao^{1,2}, WANG Mei-jun^{1,2,*}, CHANG Li-ping^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The flotation fractions of a long-flame coal were obtained by heavy medium separation method, and its effect on regulation of sulfur and coke reactivity during pyrolysis of high-sulfur coking coal were investigated by FT-IR, Raman, TG, Gieseler fluidity, N₂ adsorption, XRD. The results show that the low density fractions contain more aliphatic side chains and unstable aliphatic structure, while the high-density fractions show higher amount of minerals and inert components. Low density fractions have the highest sulfur removal rate due to lower content of alkaline minerals and more aliphatic side chains. The medium molecular weight component in the low density fractions has little effect on properties of metaplast. Higher minerals and inert components in high-density fractions deteriorate the metaplast more obviously. Meanwhile, order of the coke's microcrystalline structure is reduced and the defect sites increase, and consequently, reactivity of the coke increases.

Key words: long-flame coal; flotation fraction; pyrolysis; coke reactivity; sulfur content

山西省作为炼焦煤资源的重要生产基地, 随着煤层开采深度加深, 高硫炼焦煤占比显著增加, 其价格和用途严重受限。因此, 在炼焦过程中配入适当的高硫炼焦煤对于扩大炼焦煤资源, 降低焦炭的生产成本具有重要的现实意义。

由于焦炭中的硫含量与配煤硫含量具有一定的量化关系, 炼焦过程中配煤中硫含量绝大部分滞留在焦中, 因此, 高硫煤的配入量严重受限。众

多学者研究了影响硫变迁的主要因素如气氛^[1-3]、矿物质^[4]等, 发现硫分的变迁受多种因素制约^[5,6]。在煤热解过程中除形态硫自身的分解与变迁外, 热解产生的含硫自由基也会与煤中的矿物质^[7]、有机质^[8]发生复杂的二次反应, 且形态硫之间也存在相互转化^[9]。针对高硫煤热解过程中硫分的调控, 本课题组前期研究发现, 在炼焦配煤中引入高挥发分的气煤和高硫焦肥煤相互作用对硫分的

Received: 2020-12-10; Revised: 2021-01-12

* Corresponding author. Tel: 0351-6010482, E-mail: wangmeijun@tyut.edu.cn.

The project was supported by National Natural Science Foundation of China (U1910201, 21878208), Shanxi Province Science Foundation for Key Program (201901D111001(ZD)), Supported by program for the Top Young Academic Leaders of Higher Learning Institutions of Shanxi.

国家自然科学基金(U1910201, 21878208), 山西省应用基础研究计划重点自然科学基金(201901D111001(ZD))和山西省高等学校优秀青年学术带头人支持计划资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

变迁具有调控作用。高挥发分煤与高硫煤共热解可以提供大量的含氢自由基稳定生成的含硫自由基,减少其与矿物质和有机质的二次反应,有效降低焦中的硫含量。但高挥发分煤中的大量碱性矿物质也会捕获含硫自由基,导致其脱硫率受到影响^[10]。同时,碱性矿物质会催化焦炭的 CO_2 气化反应,导致焦炭的反应性升高,热性质劣化,限制高挥发分煤样的配入量,因此,需要对高挥发分煤中碱性矿物质含量进行控制。基于长焰煤低灰、低硫和较高挥发分含量的特点,利用其部分替代气煤进行焦中硫含量调控的研究具有现实意义。为实现在利用高挥发分煤供氢作用的同时降低煤中含有的碱性矿物质对含硫自由基的捕获和对焦炭气化反应性的催化作用^[11,12],结合现有工业选煤工艺,利用重力浮沉技术对长焰煤进行预处理是一种可行的方法,但长焰煤不同含量活性组分富集物的特性及其对共热解焦中硫含量和反应性影响的研究尚不完善。

本研究从实际工业利用角度出发,通过重力

浮沉方法对麻黄梁长焰煤(MHL)进行浮选,考察分析富含不同活性组分的分选组分性质差异,并将其与高硫炼焦煤进行共热解实验,探究不同分选组分对粒焦反应性和焦中硫含量的影响,探讨长焰煤不同活性组分富集物与高硫炼焦煤的伍配性,为在配煤炼焦过程中利用价格较低的长焰煤与高硫炼焦煤提供参考。

1 实验部分

1.1 煤样的选取与制备

本实验所用煤样为麻黄梁长焰煤(MHL)和柳林高硫焦煤(LL),对采集的煤样进行破碎,筛分,选取粒径为 0.15–0.25 mm 的样品作为分析试样。煤样的基本性质如表 1 和表 2 所示,其中, R 为碱性指数,由公式(1)计算得到,从表 1 可以看出, MHL 煤的灰含量和硫含量均较低,黏结指数(G 值)仅有 10,而 LL 煤的硫含量达到 1.94%,且具有较高的黏结指数和胶质层最大厚度(Y 值)。由表 2 可知, MHL 煤灰成分中具有较高含量的 CaO ,碱性指数 R 达到 0.92。

表 1 实验用煤的分析数据

Table 1 Analysis parameter of coal samples

Sample	Proximate analysis w/%			Ultimate analysis w/%					G	Y/mm
	M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{d}	O^*		
LL	0.20	9.76	21.50	88.49	4.69	1.42	1.94	3.25	85.00	16.50
MHL	3.54	4.90	37.63	81.61	4.99	1.07	0.34	11.97	10.00	—

note: ad: air dried basis; d: dry basis; daf: dry and ash-free basis; *: by difference

表 2 实验用煤的灰成分分析

Table 2 Ash composition of coal samples

Sample	Ash composition w/%										R
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	
LL	48.70	38.96	4.79	1.80	0.18	1.52	1.16	0.16	0.22	0.72	0.08
MHL	26.58	13.26	11.27	21.76	3.13	0.50	19.61	0.21	0.31	0.07	0.92

$$R = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

参照 GB/T 478—2008,选取苯和四氯化碳配制的不同密度有机重液对 MHL 煤进行浮沉实验,获得密度 $\leq 1.30 \text{ g/cm}^3$ (MHL-1.30)、 $\leq 1.35 \text{ g/cm}^3$ (MHL-

1.35) 和 $\leq 1.45 \text{ g/cm}^3$ (MHL-1.45) 的组分进行分析,本实验的收率和灰分衡算符合国标要求。不同分选组分的收率及其基本性质和焦炭反应性矿物质催化指数(MCI)如表 3 所示, MCI 的计算公式如下:

$$\text{MCI} = \frac{A_{\text{d}}(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.60\text{CaO} + 0.83\text{MgO} + 2.2\text{Na}_2\text{O} + 1.85\text{K}_2\text{O} + 0.9\text{MnO})}{(100 - V_{\text{d}})(\text{SiO}_2 + 0.41\text{Al}_2\text{O}_3 + 2.5\text{TiO}_2)} \quad (2)$$

MHL 不同分选组分的煤岩分析见表 4。可以看出,挥发分随着浮沉密度的增大逐渐减小,灰分及 MCI 则与之相反,这是由于低密度组分中富集

了活性较高的镜质组组分,惰质组和矿物质的密度相对较大,随着浮沉密度增大,其矿物质和惰质组含量增多。

1.2 共热解及粒焦气化反应性实验

共热解实验条件: 选取粒径为 0.15–0.25 mm 的 MHL 原煤及分选组分分别与 LL 煤以 2:8 的比例进行共热解, 配煤样品编号分别为 BC-coal-1.30、BC-coal-1.35、BC-coal-1.45 和 BC-coal-Raw, 每次实验样品总量为 60 g, 将煤样置于内径 54 mm 的坩

埚, 通过调整坩埚内样品的高度控制煤样的堆密度为 0.75 g/cm³, 水分 10%, 在马弗炉内以 3 ℃/min 升温至 1050 ℃ 后恒温 50 min, 所得焦样编号分别为 BC-coke-1.30、BC-coke-1.35、BC-coke-1.45 和 BC-coke-Raw。

表 3 MHL 分选组分的基本分析数据及其收率

Sample	Proximate analysis w/%			Ultimate analysis w/%					MCI/%	Yield/%
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	S _d	O*		
MHL-1.30	2.38	0.90	39.62	81.66	5.28	1.16	0.16	11.73	0.64	54.40
MHL-1.35	2.34	1.12	38.87	81.96	5.21	1.16	0.16	11.50	0.71	79.56
MHL-1.45	2.26	1.84	37.54	82.16	5.14	1.13	0.17	11.40	1.07	90.88
MHL-Raw	3.54	4.90	37.63	81.61	4.99	1.07	0.34	11.97	4.83	100.00

note: ad: air dried basis; d: dry basis; daf: dry and ash-free basis; *: by difference

表 4 MHL 分选组分的煤岩分析
Table 4 Petrographic analysis of MHL flotation fractions

Sample	Vitrinite /%	Liptinite /%	Inertinite /%	Mineral /%	R _{max}
MHL-1.30	83.81	0.45	15.59	0.15	0.53
MHL-1.35	73.76	0.30	25.64	0.30	0.60
MHL-1.45	65.31	0.27	33.74	0.68	0.56
MHL-Raw	60.34	0.26	38.11	1.29	0.51

note: R_{max}: mean maximum vitrinite reflectance

粒焦气化反应性实验条件: 将共热解得到的焦样进行破碎, 筛分, 选取 3–6 mm 的焦样进行反应性(CRI)评价。参考文献^[13]选用 8 g 焦样首先在 160 ℃ 下干燥 1 h, 然后在 N₂ 气氛下以 10 ℃/min 升温至 1100 ℃ 后切换为 200 mL/min 的 CO₂ 气氛反应 2 h。

通过以下公式得出 CRI 计算值:

$$CRI_{(calculatevalue)} = 0.20 \times Y_{(MHL-X)} \times CRI_{(MHL-X-coke)} + 0.80 \times Y_{(LL)} \times CRI_{(LL-coke)} \quad (3)$$

式中, Y-不同组分焦产率; CRI-不同组分焦反应性。

1.3 样品的表征分析

1.3.1 红外光谱分析

利用 VERTEX 70 型傅里叶红外光谱仪对样品进行结构分析, 仪器扫描 400–4000 cm⁻¹, 样品扫描 32 次。依据参考文献^[14, 15]得到红外光谱的特征参数:

$$f_a = 1 - \left(\frac{C_{al}}{H_{al}} \right) \left(\frac{H_{al}}{H} \right) \left(\frac{H}{C} \right) \quad (4)$$

式中, f_a 代表样品的芳香度, 煤的 H_{al}/C_{al} 取 1.8, 代表煤样脂肪结构中 H 与 C 的比值, H_{al}/H 代

表样品总氢含量中脂肪氢的相对量, H/C 为煤样元素分析得到的比值。

$$I_1 = \frac{A_{3000-3100\text{ cm}^{-1}}}{A_{2800-3000\text{ cm}^{-1}}} \quad (5)$$

式中, I₁ 代表红外曲线在 3000–3100 cm⁻¹ 和 2800–3000 cm⁻¹ 处的吸收峰面积的比值, 表征煤中芳香 CH 与脂肪 CH 的相对量。

$$I_2 = \frac{A_{2925\text{ cm}^{-1}}}{A_{2960\text{ cm}^{-1}}} \quad (6)$$

式中, I₂ 代表煤脂肪 CH₂ 和 CH₃ 的比值, 由 2925 cm⁻¹ 的 CH₂ 基团吸收峰与 2960 cm⁻¹ 的 CH₃ 基团的吸收峰的比值得到。

1.3.2 拉曼光谱分析

采用英国 Renisha winVia 型激光拉曼光谱仪对样品进行化学结构分析, 具体测试条件如下: 激发光源为氩离子, 波长为 514.5 nm, 分辨率为 2 μm。根据参考文献^[16–18]对拉曼谱图进行分峰拟合得到 10 个峰, 其中, G 带和 D 带之间的三个谱带(G_r、V₁ 和 V_r)的峰面积, 代表无定型碳结构, 用 I_(Gr+V1+Vr)/I_D 代表样品化学结构中 3–5 环与大于 6 环芳香结构的比值。

1.3.3 X 射线衍射分析

焦样的微晶结构选用 Rigaku MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪进行表征, 5–80°扫描, 扫描速率 4°/min, 根据文献^[19]计算得到参数 L_a 和 L_c, 分别表示焦样的芳香片层直径和微晶片层的堆垛高度, 代表焦样的有序度和微晶的完善程度。

1.3.4 氮气吸附表征分析

本实验采用 JW-BK122W 型静态氮吸附仪进

行实验样品的孔结构参数的测试。实验用气体为 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的高纯 N_2 , 采用 BET (Brunauer Emmett Teller) 计算方法得到样品比表面积, 采用 BJH (Barrett Joyner Halenda) 计算孔体积。

1.3.5 热重分析

采用德国 NETZSCH-STA 409 C 型热分析仪对单种煤和配合煤的热失重情况进行分析, 为了减少升温速率和惰性气体对配合煤共热解失重行为的影响, 本实验选用 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 控制较低 N_2 流量, 仅保证实验装置的运行和满足惰性气氛, 参考文献^[20] 比较其理论失重量。

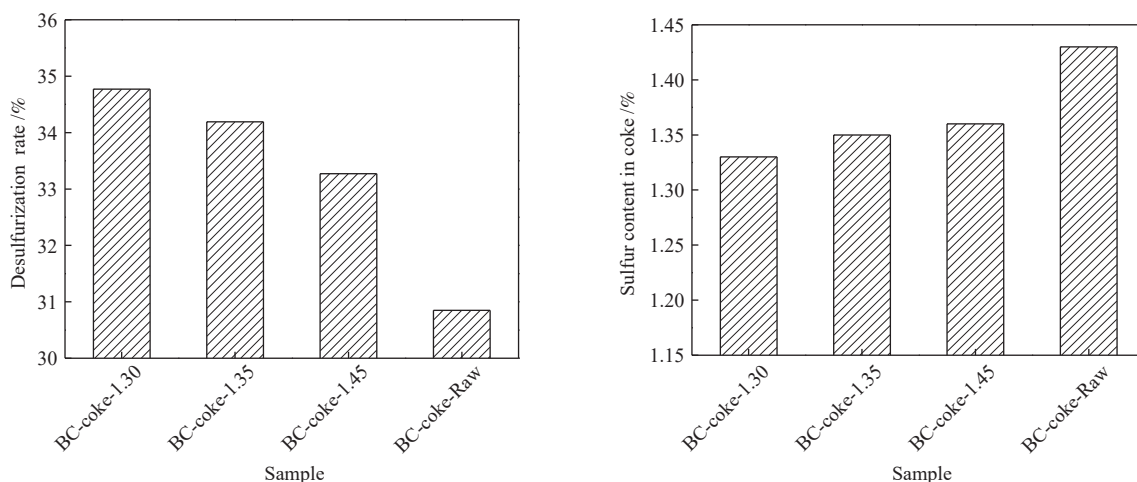


图 1 MHL 分选组分与 LL 煤配煤热解脱硫率及焦中硫含量

Figure 1 Sulfur removal rate and sulfur content in coke during pyrolysis of MHL flotation fractions with LL coal

MHL 煤经过不同密度级浮选后, 物理化学结构和矿物质含量的差异将影响到配煤热解脱硫率和焦中硫含量。焦中硫含量主要取决于热解过程中硫的释放与固硫效果。

经过不同密度级浮选得到的长焰煤分选组分的化学结构、煤质特性和矿物质含量均发生了明显改变。图 2 为 MHL 原煤及不同分选组分的红外光谱谱图和拉曼光谱谱图。从红外光谱谱图可以看出, 各组分中官能团的种类没有明显差异, 但官能团强度发生改变。MHL-1.30、MHL-1.35 组分中脂肪 C-H 键的特征峰 (2970 、 2920 、 1450 cm^{-1}) 明显较强, 表明其富含脂肪结构, 随着浮沉密度的增大, 该特征峰减弱。 3400 cm^{-1} 处的特征峰为羟基的自缔合氢键吸收峰, 随着浮沉密度的增加有所减弱。

表 5 列出了对 MHL 原煤及不同分选组分的红外光谱谱图和拉曼光谱谱图进行拟合得到的结构参数, 其中, f_a 随着浮沉密度的增大而增大, 表明随着重质组分的增多, 芳香缩合度升高; I_1 表示

2 结果与讨论

2.1 MHL 不同分选组分与高硫煤共热解对脱硫率和焦中硫含量的影响

如图 1 所示, 相较于 MHL 原煤, MHL 不同分选组分与 LL 煤共热解所得焦样的脱硫率均有不同程度的升高, 焦中硫含量降低。其中, BC-coke-1.30 的脱硫率最高, BC-coke-1.35 和 BC-coke-1.45 组分次之。因此, 随浮沉密度减小, 配煤热解脱硫率有所升高, 焦中硫含量减少。可以发现, 通过浮沉方法可以为上文提到的配入气煤量增大导致脱硫率出现波动的现象提供解决方法。

芳香 CH 与脂肪 CH 的比值, 可以发现 I_1 随着浮沉密度的增大而增大, 显示芳香 CH 结构相对量增多。另外, 由 I_2 可知, 低密度组分具有较长的脂肪侧链。类似于红外谱图结果, 拉曼结构参数 $I_{(\text{Gr}+\text{Vl}+\text{Vr})}/I_D$ 也显示, 由于浮沉密度增大, 重质组分增加, 而重质组分的芳构化程度较高, 芳环缩合程度较大, 具有更高的石墨化程度, $I_{(\text{Gr}+\text{Vl}+\text{Vr})}/I_D$ 随浮沉密度的增大而减小, 煤中大于 6 环的芳香结构增多。不同分选组分的供氢能力不同, MHL-1.30、MHL-1.35 组分有更多的脂肪侧链, 其所提供的可用于稳定含硫自由基的氢自由基较多, 有利于硫的释放; 另一方面, 由表 3 矿物质催化指数 MCI 可知, MHL 低密度组分中捕获含硫自由基的碱性矿物质如钙、铁等含量较少, 减少了矿物质的固硫效果^[21]。

通过上述分析可知, 不同分选组分在矿物质、化学结构等方面存在一定的差异, 这也将使不同分选组分在共热解过程中对所得粒焦的热性质产生不同的影响。

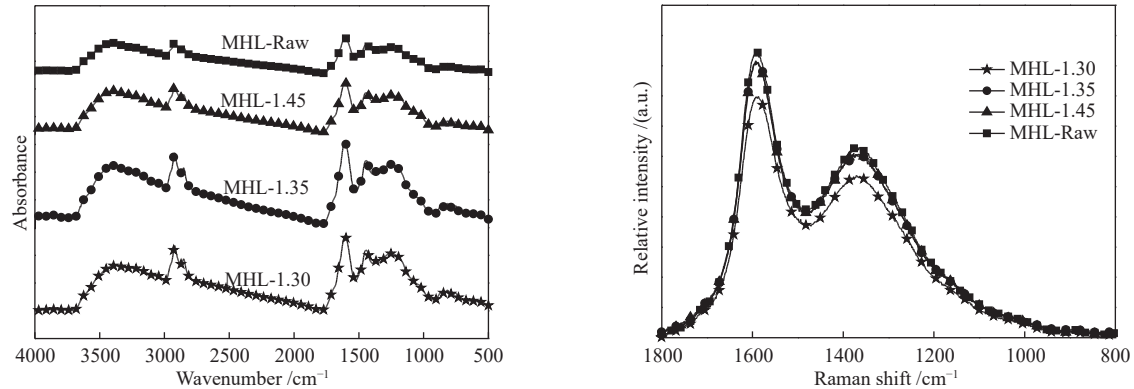


图 2 MHL 分选组分的红外光谱谱图和拉曼光谱谱图
Figure 2 FT-IR spectra and Raman spectra of MHL flotation fractions

表 5 MHL 分选组分红外和拉曼结构参数
Table 5 Structural parameters of FT-IR and Raman spectra of MHL flotation fractions

Sample	f_a	I_1	I_2	$I_{(Gr+Vl+Vr)}/I_D$
MHL-1.30	0.71	0.48	1.67	4.07
MHL-1.35	0.72	0.52	1.57	3.37
MHL-1.45	0.73	0.53	1.32	3.28
MHL-Raw	0.74	0.54	1.19	2.50

2.2 MHL 不同分选组分与高硫煤共热解对粒焦反应性的影响
2.2.1 MHL 不同分选组分与高硫煤共热解所得粒焦的反应性

MHL 分选组分单独热解得到焦样的碳转化率如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着浮沉密度的增大,单种煤焦的反应性逐渐升高。由表 3 可知,矿物质催化指数 MCI 由高到低为: MHL-Raw > MHL-1.45 > MHL-1.35 > MHL-1.30; 此外,有学者研究发现,在脱灰条件下,惰质组富集物焦样的气化反应活性会高于镜质组富集物^[22],可能是由于惰质组含有许多细胞腔组分,加热前后几乎没有变化,气孔多、比表面积大、活性高;而富镜质组分则属于致密结构,在加热过程中熔融,焦样的石墨化程度高,比表面积小,气化反应性差。因此,随着浮沉密度增大,其 CO₂ 反应活性增加。

由图 4 可知,LL 煤单独热解得到焦样的反应性为 22.78%,分别配入 20% 的 MHL 原煤及分选组分后,得到焦样的反应性明显高于 LL 煤焦。MHL 煤属于长焰煤,煤化度低、氧含量高、基本结构单元小、黏结性很差,对胶质体的破坏作用明显,配煤引入会导致焦样反应性升高、焦样质量下降。但是,由图 4 可知,LL 煤中配入 MHL 不同分选组分所得焦样的反应性不同,浮沉密度越小,所得配煤焦的反应性越低,说明不同分选组分由于结构与性质的差异,在焦化过程中所起的作用不同。

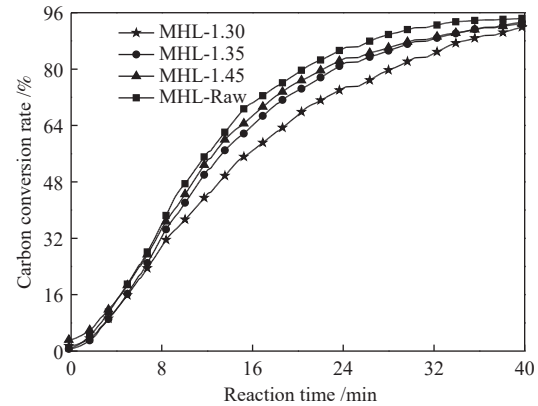


图 3 MHL 分选组分焦的碳转化率
Figure 3 Carbon conversion rate of cokes from pyrolysis of MHL flotation fractions

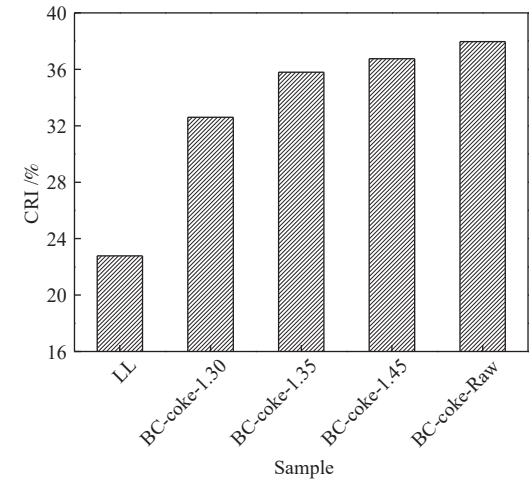


图 4 LL 煤焦及 MHL 分选组分和 LL 煤配煤焦的反应性
Figure 4 CRI of LL coal coke and coal blend cokes from copyrolysis of LL coal and MHL flotation fractions

图 5 为 MHL 不同分选组分配煤焦反应性的实验值与计算值。由图 5 可以看出,CRI 计算值与实际值趋势相同,说明 MHL 不同分选组分的配入对整个焦样质量造成了较大的影响,但由于不同分选组分对热解过程中配合煤的相互作用程度存

在差异,因此,对粒焦反应性的影响程度也有所不同。焦样的反应性主要与所得焦样的微晶结构与化学结构、矿物质和焦样的气孔结构有关,因此,从以下几个方面进一步研究并揭示不同分选组分与高硫煤共热解对焦样反应性的影响。

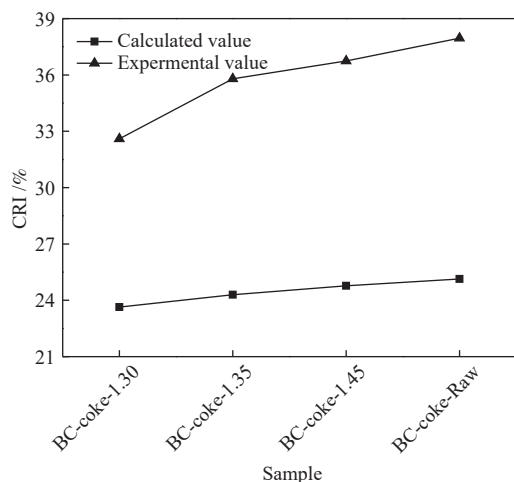


图 5 MHL 分选组分和 LL 煤配煤焦 CRI 实验值与计算值
Figure 5 Difference values of CRI of coal blend cokes from co-pyrolysis of LL coal and MHL flotation fractions

2.2.2 MHL 不同分选组分与 LL 煤配煤的热重分析

四种组分配煤样品热分析结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,理论失重量和实际失重量存在差异,表明 MHL 不同分选组分与 LL 煤发生了相互作用,在低温下表现为理论失重量低于实验值,而在高温下则是实验值低于理论值,这可能是由于 MHL 煤低温下挥发分释放产生的大量自由基促进了 LL 煤的热解,同时促进了挥发分的释放,而在高温下产生的大量自由基碎片稳定了 LL 煤产生的分子碎片,生成更多的固体残渣^[23]。此外,由 TG 曲线可以看出,配合煤之间的相互作用主要发生于 400 °C 之后,处于胶质体的形成、固化和焦炭的缩聚阶段,因此,认为 MHL 组分的加入可能会对胶质体的性质产生影响,进而影响焦样的反应性。由 DTG 曲线可知配合煤的最大失重速率对应温度的实验值低于计算值,且挥发分的失重温区减小,说明 MHL 煤的加入导致胶质体的透气性增强、塑性温区变窄,胶质体的质量变差。

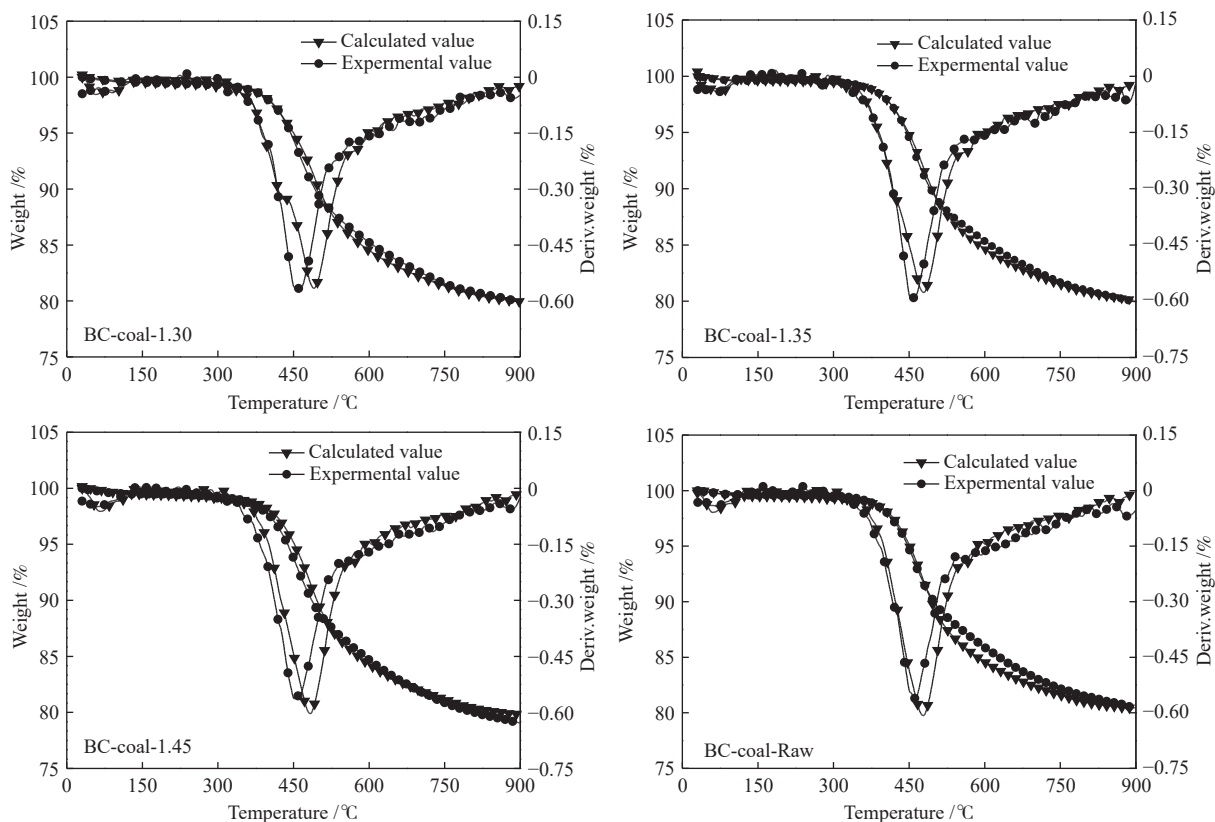


图 6 MHL 分选组分与 LL 煤配煤的 TG 和 DTG 曲线
Figure 6 TG and DTG curves of coal blends of MHL flotation fractions and LL coal

2.2.3 MHL 不同分选组分对配煤基氏流动度的影响

MHL 不同分选组分与 LL 煤配煤的基氏流动

度曲线及对应特性参数分别如图 7 和表 6 所示。可以发现,LL 煤中配入 MHL 原煤及其不同分选

组分均导致最大流动度明显下降,且塑性温度区间变窄。一方面,MHL 不同分选组分均具有较高的氧含量,热解产生大量的杂环氧原子,促进了交联反应,导致成焦过程中胶质体的液相产物数量减少,质量变差;另一方面,由于低密度组分脂肪侧链较多,化学结构单元较小,热解可以产生大量的自由基碎片,与 LL 煤热解产生的自由基碎片结合生成挥发分释放出去,脱氢反应较强,导致大分子缩聚,塑性温区变窄。由图 6 可知,不同分选组分的配合煤在温度高于 400 ℃ 时实验值与计算值的差值最大,说明有大量的挥发分释放。BC-coal-1.35 组分塑性温区最宽,其胶质体的最大流动度最大,与 MHL-1.30 组分相比,可能是 MHL-1.35 组分的化学结构单元相对较大,产生的自由基碎片与 LL 煤形成的挥发分较少,同时其氧含量相对较低,交联反应较弱,胶质体的质量相对较好,表明 MHL-1.30 与 MHL-1.35 之间的中等分子量组分对胶质体的破坏作用较小^[24];MHL-1.45 和 MHL-Raw 有较多的重质组分和矿物质,需要大量的胶质体黏结,对胶质体的破坏作用明显,因此,胶质体的流动度下降,塑性温区变窄。

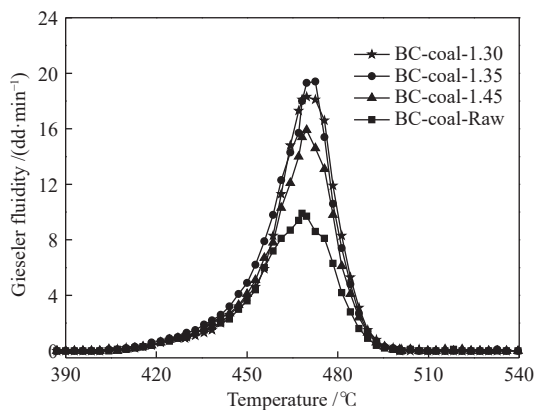


图 7 MHL 分选组分与 LL 煤配煤的基氏流动度
Figure 7 Gieseler fluidity curves of coal blends of MHL flotation fractions and LL coal

由表 6 可知,不同分选组分对胶质体塑性温区的影响主要是减小了其固化温度,这也与配合煤的 DTG 曲线中最大失重温度实验值低于理论值相互印证,且塑性温区变窄与挥发分失重温区变窄相对应,表明 MHL 煤挥发分对配合煤的胶质体性质起重要作用。胶质体的流动度降低,塑性区间变窄,热稳定性变差,导致在焦化过程中形成液晶相的能力会变弱,进而降低焦样的微晶结构有序度;同时胶质体性质的变化可能会对焦化过程中挥发分的释放产生影响,影响焦样的孔结构,进而影响焦样的反应性。

表 6 MHL 分选组分与 LL 配煤的基氏流动度参数
Table 6 Gieseler fluidity parameters of coal blends of MHL flotation fractions and LL coal

Sample	$t_1/^\circ\text{C}$	$t_2/^\circ\text{C}$	$t_3/^\circ\text{C}$	$\Delta t/^\circ\text{C}$	$F_{\max}/(\text{dd}\cdot\text{min}^{-1})$
LL	432.1	474.9	511.5	79.4	244.7
BC-coal-1.30	432.1	472.9	502.0	69.9	18.3
BC-coal-1.35	427.3	474.3	504.8	76.5	19.4
BC-coal-1.45	428.1	471.4	501.9	73.8	15.9
BC-coal-Raw	429.5	468.2	500.5	71.0	9.9

note: t_1 : softening temperature; t_2 : max fluidity temperature; t_3 : resolidification temperature; Δt : plastic range; $F_{\max}$: maximum fluidity

2.2.4 MHL 不同分选组分与高硫煤共热解对粒焦气孔结构的影响

焦炭的气化反应速率是由焦炭基质的气化反应和 CO₂ 的有效扩散共同控制,所以焦炭的比表面积、平均孔径是影响焦炭 CRI 的重要因素之一。表 7 列出了 MHL 不同分选组分与 LL 煤共热解所得焦样的气孔结构参数。由表 7 可以看出,焦样的 CRI 与平均孔径整体呈正相关关系,表明平均孔径增大有利于 CO₂ 气体的扩散,增加了 CO₂ 气体与碳活性位点的接触机会,增大了碳转化速率。同时,焦样气孔结构参数与胶质体的性质存在一定关联,由配合煤的 TG 曲线可知,其相互作用主要作用于胶质体及缩聚成焦阶段,其比表面积和平均孔径的变化可能与缩聚阶段 H₂ 的释放有关^[25, 26]。由表 6 可知,BC-coal-1.35 组分的胶质体质量好,H₂ 释放需要突破固化的胶质层,因此,产生较多的孔隙,使其比表面积较高;BC-coal-Raw 组分的胶质体质量最差,其比表面积最小。

表 7 MHL 不同分选组分与 LL 煤配煤焦的气孔结构参数
Table 7 Pore structure parameters of coal blend cokes from pyrolysis of LL coal and MHL flotation fractions

Sample	BC-coke-1.30	BC-coke-1.35	BC-coke-1.45	BC-coke-Raw
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	4.26	6.82	4.95	3.16
r_{BJH}/nm	5.47	4.81	5.52	6.76
$v_{\text{BJH}}/(\text{mm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	1.79	1.77	2.32	1.79

2.2.5 MHL 不同分选组分与高硫煤共热解对粒焦微晶结构的影响

MHL 不同分选组分与 LL 煤共热解得到焦样的微晶结构参数及其与 CRI 的关系如图 8 所示。由图 8 可以发现,随着配入 MHL 煤浮沉密度的增大,焦样的微晶尺寸与焦样的堆垛高度均减小,说明不同分选组分影响了焦样的微晶结构。焦样的 L_a 、 L_c 与 CRI 具有良好的负相关关系,随着浮沉密

度的增大,所得焦样的定向程度差,微晶层片直径小,层片边缘活性炭原子的数量多,焦样有更多的原子结构缺陷,从而使焦样有更多的碳活性点,而焦炭的 CO_2 气化反应是在焦炭微晶结构的缺陷位优先进行,因此,导致焦样的 CRI 较高。焦样的 L_a 、 L_c 随着配入 MHL 煤浮沉密度的增大而减小,说明成焦过程中煤种间的相互作用存在差异,矿物质和重质组分可能是造成微晶结构差异的重要

原因。由表 4 可知,矿物质与惰质组分随着浮沉密度的增大而增多,在配入 20% 长焰煤的情况下,含有的矿物质可能会对焦样的成焦过程产生影响。焦化过程中,矿物质含量增大,会削弱芳烃分子作用力,破坏芳香片层间的定向排列、迁移与有序化,阻碍中间相小球的成长;同时惰质组分的存在不利于中间相小球的长大,基于中间相理论,焦样微晶结构的有序度会被破坏。

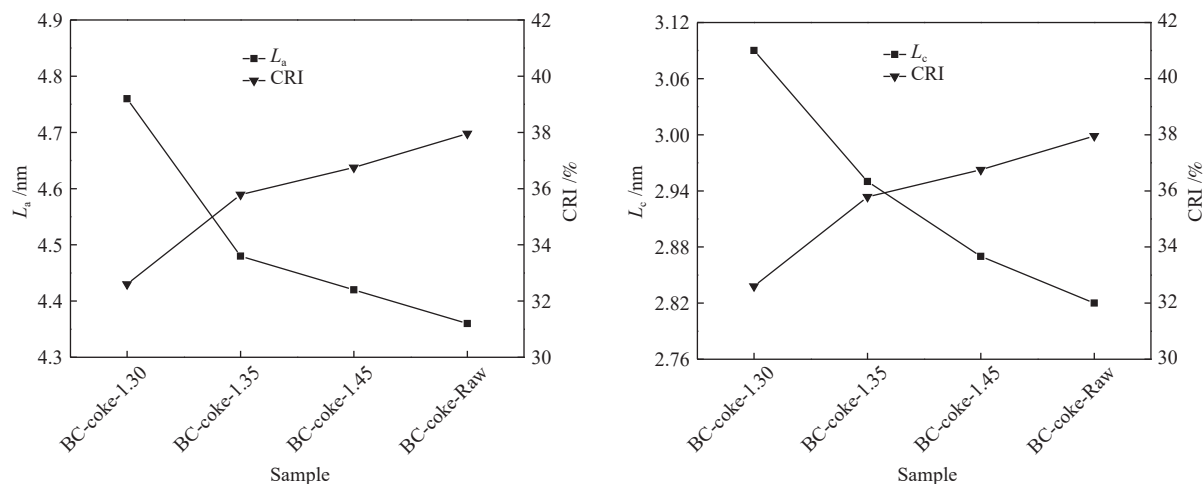


图 8 MHL 分选组分与 LL 煤配煤焦的微晶结构参数

Figure 8 Microcrystalline structure parameters of coal blend cokes from pyrolysis of LL coal and MHL flotation fractions

通过上述分析可知, MHL 不同分选组分与 LL 煤共热解对其粒焦反应性的影响主要产生于胶质体阶段和缩聚阶段。低密度组分脂肪侧链较多, 结构单元小, 对胶质体的劣化作用低于高密度组分; 高密度组分的重质组分和矿物质含量较多, 影响了焦样微晶结构的发展, 致使焦样的活性位较多。MHL 不同分选组分及原煤中灰分含量结果显示, 矿物质的催化作用导致配入高密度组分所得焦样的反应性较高。

综合上述分析, MHL 煤不同分选组分与高硫炼焦煤共热解所得焦样的反应性和焦中硫含量不同。基于此, 对于长焰煤不同密度级分选组分与高硫炼焦煤共热解, 由于惰质组分和矿物质使胶质体流动度降低, 塑性温区变窄, 造成焦样平均孔径变大和微晶结构有序度降低, 焦样反应性升高, 因此, 在高密度级组分配煤炼焦过程中, 应适当配入一部分改质沥青等黏结剂改善配煤胶质体的塑性性能, 促进焦炭微晶结构的生长^[27]。针对长焰煤矿物质催化指数较高的特点, 可以利用配合煤的相互作用, 有选择的配入酸性硅铝类矿物质含量较多的炼焦煤以捕获其碱性矿物质, 减少其对焦炭热性质的催化和对含硫自由基的捕获。长焰煤的活性组分对焦炭热性质的影响相对较小, 同

时其较多的脂肪侧链和较低的矿物质含量有利于焦中硫含量的降低, 对其低密度组分配煤的改善可以重点关注其氧含量高和结构单元小等劣势, 通过脱氧、改性等方式提高其配入量。

3 结 论

MHL 煤经浮选后不同分选组分与高硫炼焦煤共热解所得焦样的脱硫率均高于原煤, 且所得粒焦的反应性均低于 MHL 原煤, 脱除部分矿物质和惰性组分可以适当提高长焰煤的配入量。低密度级组分对胶质体的流动性劣化作用较小; 同时, 碱性矿物质含量较低, 对含硫自由基的捕获效果较小, 且对焦样 CRI 的催化作用较弱。此外, 较多的脂肪侧链可以产生更多的氢自由基, 促进高硫煤形态硫的分解, 并与生成的含硫自由基结合形成含硫气体释放到气相中, 共热解得到焦样的 CRI 较低, 脱硫率高, 焦中硫含量低。

高密度级组分的碱性矿物质含量较多, 会捕获含硫自由基, 导致脱硫率较低, 惰质组分和矿物质会降低焦样的微晶结构有序度, 导致焦样的 CRI 较高。在配煤炼焦过程中可以配入一些改质沥青等黏结剂促进其微晶结构的生长, 针对其碱性矿物质含量较高的特点, 可以利用煤种间的相互作用, 有针对性的配

入富含硅铝类矿物质的煤种用以捕获碱性矿物质,减少其对含硫自由基的捕获作用和对焦炭CRI的催化作用。

参考文献

- [1] WANG H, FENG Y, ZHANG X, LIN W, ZHAO Y. Study of coal hydropyrolysis and desulfurization by ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. *Fuel*, 2015, **145**: 241–248.
- [2] LIAO H, LI B, ZHANG B. Pyrolysis of coal with hydrogen-rich gases. 2 desulfurization and denitrogenation in coal pyrolysis under coke-oven gas and synthesis gas[J]. *Fuel*, 1998, **77**: 1643–1646.
- [3] GUO Z, TANG H, LIU J. Desulfurization of coke by recycling COG in coking process[J]. *Fuel*, 2005, **84**: 893–901.
- [4] LIU Q, HU H, ZHU S, ZHOU Q, Li W, WEI X, XIE K. Desulfurization of coal by pyrolysis and hydropyrolysis with addition of KOH/NaOH[J]. *Energy Fuels*, 2005, **19**: 1673–1678.
- [5] 周仕学, 聂西文, 王荣春, 刘泽常. 高硫强粘结性煤与生物质共热解的研究[J]. *燃料化学学报*, 2000, **28**(3): 294–297.
(ZHOU Shi-xue, NIE Xi-wen, WANG Rong-chun, LIU Ze-chang. Study on co-pyrolysis of high sulfur and strongly caking coal with biomass[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2000, **28**(3): 294–297.)
- [6] 么秋香, 杜美利, 张锦仁. 高硫煤与生物质共热解脱有机硫研究[J]. *煤炭转化*, 2014, **37**: 15–19.
(YAO Qiu-xiang, DU Mei-li, ZHANG Jin-ren. Organic sulfur removal from high sulfur coal during co-pyrolysis with biomass[J]. *Coal Convers.*, 2014, **37**: 15–19.)
- [7] GUAN R, LI W, LI B. Effects of Ca-based additives on desulfurization during coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 2003, **82**: 1961–1966.
- [8] IBARRA J V, PALACIOS J M, MOLINER R, BONET A J. Evidence of the reciprocal organic matter-pyrite interactions affecting sulfur removal during coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 1993, **72**(5): 697–698.
- [9] WANG M, LIU L, WANG J, CHANG L, WANG H, HU Y. Sulfur K-edge XANES study of sulfur transformation during pyrolysis of four coals with different ranks[J]. *Fuel Process Technol*, 2015, **131**: 262–269.
- [10] SHEN Y, WANG M, WU Y, HU Y, KONG J, DUAN X, WANG J, CHANG L, BAO W. Role of gas coal in directional regulation of sulfur during coal blending coking of high organic-sulfur coking coal[J]. *Energy Fuels*, 2020, **34**(3): 2757–2764.
- [11] 张有芝. 瘦煤和长焰煤在捣固焦炉配煤中的优化配合[J]. *山西冶金*, 2006, (3): 41–42.
(ZHANG You-zhi. Optimum blending of carbonaceous coal and long flame coal on stam-charging coke oven[J]. *Shanxi Metall*, 2006, (3): 41–42.)
- [12] SHAO Y. Preliminary study on weakly caking coal blending coking and production practice[J]. *Clean Coal Technol*, 2005, **11**(3): 41–44.
- [13] 杨俊和, 杜鹤桂, 钱湛芬, 崔平. 焦炭的粒焦反应性[J]. *东北大学学报*, 1999, **20**(3): 286.
(YANG Jun-he, DU He-gui, QIAN Zhan-feng, CUI Ping. Reactivity of particulate coke[J]. *J Dongbei Univ*, 1999, **20**(3): 286.)
- [14] ORREGO-RUIZ J A, CABANZO R, MEJIA-OSPINO E. Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Int J Coal Geol*, 2011, **85**(3): 307–310.
- [15] HE X, LIU X, NIE B, SUN D. FT-IR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals[J]. *Fuel*, 2017, **206**(15): 555–563.
- [16] LI K, KHANNA R, ZHANG J, BARATI M, LIU Z, XU T, YANG T, SAHAJWALLA V. Comprehensive investigation of various structural features of bituminous coals using advanced analytical techniques[J]. *Energy Fuels*, 2015, **29**(11): 7178–7189.
- [17] BAYSAL M, YURUM A, YILDIZ B, YURUM Y. Structure of some western Anatolia coals investigated by FT-IR, Raman, ^{13}C solid state NMR spectroscopy and X-ray diffraction[J]. *Int J Coal Geol*, 2016, **163**: 166–176.
- [18] WANG M, TIAN J, ROBERTS D G, CHANG L, XIE K. Interactions between corn cob and lignite during temperature-programmed co-pyrolysis[J]. *Fuel*, 2015, **142**: 102–108.
- [19] JIAO H, WANG M, KONG J, YAN D, GUO J, CHANG L. Contribution of single coal property to the changes of structure and reactivity of chars from blending coking[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2018, **134**: 114–121.
- [20] 高岩, 鲁光辉. 煤与生物质共热解的协同特性研究[J]. *洁净煤技术*, 2013, **19**(3): 53–56.
(GAO Yan, LU Guang-hui. Collaborative characteristics of coal and biomass co-pyrolysis[J]. *Clean Coal Technol*, 2013, **19**(3): 53–56.)
- [21] MONDRAGON F, JARAMILLO A, SALDARRIAGA F, QUINTERO G, FERNANDEZ J, RUIZ W, HALL P. The effects of morphological changes and mineral matter on H_2S evolution during coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 1999, **78**(15): 1841–1846.
- [22] 忻仕河, 徐振刚. 大同煤不同显微组分富集物焦与 CO_2 反应性研究[J]. *煤炭转化*, 2004, **27**(4): 13–16.
(XIN Shi-he, XU Zhen-gang. Research into reactivity of char from coal maceral concentrates during gasification with CO_2 [J]. *Coal Convers*, 2004, **27**(4): 13–16.)
- [23] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
(XIE Ke-chang. Structure and Reactivity of Coal[M]. Beijing: Science of Press, 2002.)
- [24] XIE W, STANGER R, TRAN Q A, SMITH N, WALL T, LUCAS J. Impact of coal pyrolysis products as a rheological additive on thermoplasticity of a coking coal[J]. *Energy Fuels*, 2018, **32**: 4382–4390.
- [25] CASCAL M, DIAZ-FAES E, ALVAREZ R. Influence of the permeability of the coal plastic layer on coking pressure[J]. *Fuel*, 2006, **85**(3): 281–288.
- [26] 杨志荣, 孟庆岩, 黄戒介, 王志青, 李春玉, 房倚天. 神木煤与不同黏结煤共热解交互作用规律的研究[J]. *燃料化学学报*, 2018, **46**(6): 641–648.
(YANG Zhi-rong, MENG Qing-yan, HUANG Jie-jie, WANG Zhi-qing, LI Chun-yu, FANG Yi-tian. Interaction between Shenmu coal and different caking coals during co-pyrolysis[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2018, **46**(6): 641–648.)
- [27] DIEZ M A, BARRIOCANAL C, ALVAREZ R. Plastic wastes as modifiers of the thermoplasticity of coal[J]. *Energy Fuels*, 2005, **19**(6): 2304–2316.