

# 超细煤颗粒热加工特性的实验分析

尹力, 陈镐, 余飞, 周邵萍, 葛晓陵\*

(华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237)

**摘要:**为了研究超细粉碎处理对煤颗粒在热加工特性上的影响,利用热重-差热综合热分析仪分别对 3 种不同粒度的煤颗粒样品进行热解实验,并通过红外光谱测试分析煤粉颗粒表面分子结构的变化情况。结果表明,煤颗粒经过超细粉碎处理后,热重曲线(TG)向低温方向平移,差式扫描量热(DSC)曲线由近乎线性变为起伏剧烈,两者的微分曲线 DTG 和 DDSC 都产生波峰的增加。这是由于超细煤颗粒的微观孔隙结构和表面分子结构发生显著变化,使得热分解反应所需温度降低,反应分散到多个温度段进行。

**关键词:**超细粉碎;热解反应;超细煤颗粒;颗粒微观结构

**中图分类号:**TQ530.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)S-0124-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.027

## Experimental analysis on thermal processing characteristics of ultrafine coal particles

YIN Li, CHEN Hao, YU Fei, ZHOU Shao-ping, GE Xiao-ling\*

(School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:**In order to explore the influence of ultrafine grinding on pyrolysis properties of coal particles, the pulverized coal samples with 3 different particle diameters are used in the pyrolysis experiment by thermogravimetric-differential thermal analyzer, while the changes of molecular structure on the surface of coal particles are analyzed by Fourier-transform infrared spectrometer. The results show that the thermogravimetric (TG) curve of coal samples moves towards low temperature after coal particles are grinded in an ultrafine degree, and their differential scanning calorimetry (DSC) curve become violent. There are growths in wave peaks of DTG and DDSC curves, which are caused by the significant changes of micro-pore structure and surface molecular structure of ultrafine coal particles. The temperature required for the pyrolysis reaction drops, and the reaction disperses to several temperature ranges.

**Key words:**ultrafine grinding; pyrolysis reaction; ultrafine coal particles; microstructure of particle

超细粉碎技术是现代化工材料精深加工的重要技术之一。超细粉体粒度尺寸较小、比表面积大,并且在机械作用下被粉碎的同时材料也在局部发生了化学结构上的变化,因而超细粉碎可使超细粉体在物理化学性质上产生较大差异,从而影响粉体发生化学反应时的特性和参数<sup>[1-2]</sup>。将超细粉碎技术应用到煤化工领域,可通过改变煤粉颗粒的粒度来改变煤粉自身的化学性质,从而降低煤粉所参与的煤化工反应所需的温度、压力等苛刻反应条件<sup>[3-5]</sup>。目前国内煤化工工业示范取得阶段性成果,效益初显,但同时也存在着投入成本较高、运行能耗巨大等问题,阻碍着煤化工技术的推广和发展。迄今为止,煤化工基本上都属于热化学加工,因此煤的热解是各种煤化工工艺的基础<sup>[6-7]</sup>。

本文通过以热解反应为代表的煤粉热加工实验,研究了超细煤颗粒与常规煤颗粒样品的热重(TG)曲线、热重微分(DTG)曲线、差式扫描量热

(DSC)曲线和差式扫描量热微分(DDSC)曲线,分析了这些热加工特性曲线的变化特征,探究其变化原因,并通过升温速率影响因素分析和红外光谱分析验证了超细粉碎对热加工特性的影响机理。这对煤颗粒热加工性能的研究是一个重要的补充,对降低煤化工产业能耗有着积极的意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验原料为神华宁煤集团的清水营煤,煤种为长焰煤,煤的矿物质含量和灰分含量较低,适合用于煤的气化、直接液化等煤化工领域。煤样的工业分析及元素分析数据见表 1。

表 1 煤样工业及元素分析

工业分析(质量分数)/%				元素分析(质量分数)/%				
固定碳	水分	挥发分	灰分	C	H	N	O	S
50.48	21.69	31.87	17.65	65.69	3.24	1.07	9.76	2.59

收稿日期:2020-01-15;修回日期:2020-04-24

基金项目:上海市科委纳米科技专项基金资助项目(0652nm001)

作者简介:尹力(1991-),男,博士生,研究方向为超细粉碎技术及应用,yinlicust@foxmail.com;葛晓陵(1956-),男,教授,博士生导师,研究方向为超细新材料的物理制备技术,通讯联系人,xlge@ecust.edu.cn。

实验原料经过洗涤、烘干、粗粉碎,制得粒度为 38.06  $\mu\text{m}$  的初始煤粉样品。利用 SFJ-400 型搅拌球磨机对实验原料分别进行 1 和 7 h 的超细粉碎,制得粒度为 11.22、2.59  $\mu\text{m}$  的超细煤粉样品。为保证实验煤样数据能够准确反应清水营煤的热解特性,粉碎过程中不对煤样进行任何筛分处理。

### 1.2 热解实验

本实验装置采用 SDTQ600 型热重-差热综合热分析仪。实验开始前通高纯氮气 30 min,以排尽炉内的空气;实验开始后,从室温匀速升温至 120 $^{\circ}\text{C}$  时恒温 10 min,目的是干燥煤样,然后再匀速升温至终温 600 $^{\circ}\text{C}$ 。实验压力为常压,实验保护气流量为 80 mL/min,实验样品用量约 10 mg。对不同粒度 (38.06、11.22、2.59  $\mu\text{m}$ ) 和不同升温速率 (5、10 和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) 下的煤粉样品进行热解实验,得到各组清水营煤样品的热解特性曲线。

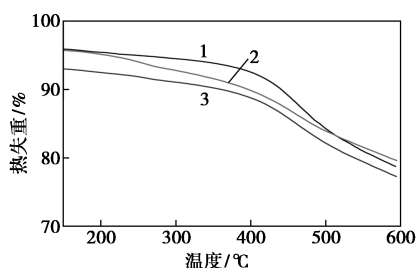
### 1.3 红外光谱分析

红外光谱分析测试采用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪。分别对粒度为 38.06  $\mu\text{m}$  的初始煤粉样品、粒度 2.59  $\mu\text{m}$  的超细煤粉样品以及热解后的超细煤粉煤渣进行红外光谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超细煤颗粒的 TG 曲线分析

在升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的工况下,分别测得粒度为 38.06、11.22 和 2.59  $\mu\text{m}$  的 3 组煤颗粒样品的 TG 及 DTG 曲线。图 1 所示的热解 TG 曲线显示,虽然 3 组煤样的热解 TG 曲线比较相近,但仍呈现出了明显的规律性变化,即在热解主要反应阶段 (250~500 $^{\circ}\text{C}$ ),随着粒度的减小热解 TG 曲线明显向左下方平移,这意味着达到相同失重率时,超细煤颗粒样品所需的温度较低,时间较早。由此说明粒度减小能使煤颗粒热解显著提前。

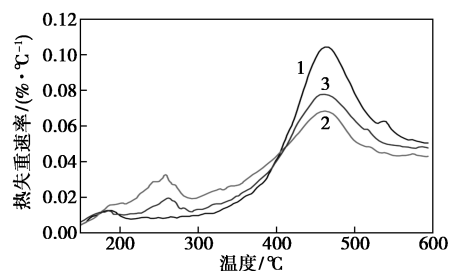


1—38.06  $\mu\text{m}$ ; 2—11.22  $\mu\text{m}$ ; 3—2.59  $\mu\text{m}$

图 1 不同粒度煤样的热解 TG 曲线

从图 2 所示的热解 DTG 曲线可以看出,粒度为

38.06  $\mu\text{m}$  的初始煤样仅在 470 $^{\circ}\text{C}$  左右有一个失重峰,而另两组超细煤颗粒样品的热解 DTG 曲线分别在 260 和 470 $^{\circ}\text{C}$  有两个失重峰,超细粉碎处理使得煤颗粒在 260 $^{\circ}\text{C}$  的热解低温阶段增加了一个失重峰。这是由于热解反应的煤颗粒在 200 $^{\circ}\text{C}$  以上开始发生脱气 ( $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等),煤颗粒经过超细粉碎处理后,因粒度减小使得颗粒内部密闭的孔隙结构被打开,从而使小分子挥发分在脱气阶段<sup>[8]</sup>能够快速且充分地逸出。此外,相比于初始煤样,超细煤颗粒 DTG 曲线的主峰 (470 $^{\circ}\text{C}$  左右的失重峰) 峰值较小且峰值持续时间长,趋势变得宽而平缓。这是由于未经超细粉碎的初始煤粉颗粒由于颗粒尺寸较大且内部孔隙结构复杂,在颗粒内部产生的挥发组分由内而外的逸出扩散过程较长且阻碍较多,一旦达到 DTG 主峰阶段的温度时,颗粒表面结构因高温而被破坏,挥发组分迅速且剧烈地逸出;而超细煤颗粒在粒度减小的同时,比表面积与孔容积增大,显著增大了挥发分逸出界面的面积,降低了逸出难度,从而使得挥发分的逸出变得均匀和平缓。

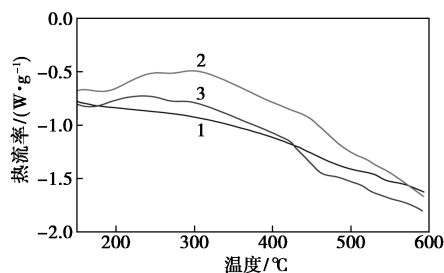


1—38.06  $\mu\text{m}$ ; 2—11.22  $\mu\text{m}$ ; 3—2.59  $\mu\text{m}$

图 2 不同粒度煤样的热解 DTG 曲线

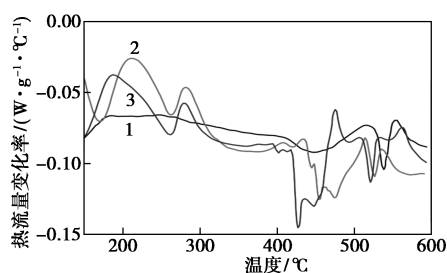
### 2.2 超细煤颗粒的 DSC 曲线分析

图 3 和图 4 分别为 3 组不同粒度煤样的 DSC 和 DDSC 曲线。由两图对比分析可知,未经超细粉碎的初始煤样 DSC 曲线近乎线性,仅在 540 $^{\circ}\text{C}$  左右出现了明显的下降波动;而两组超细煤颗粒的 DSC 曲线起伏波动较大但波动形状大致相似,在 260 和 450 $^{\circ}\text{C}$  也都有明显的放热波动。



1—38.06  $\mu\text{m}$ ; 2—11.22  $\mu\text{m}$ ; 3—2.59  $\mu\text{m}$

图 3 不同粒度煤样的热解 DSC 曲线



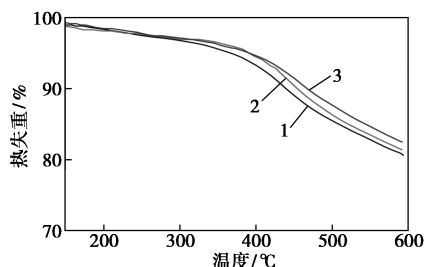
1—38.06 μm; 2—11.22 μm; 3—2.59 μm

图 4 不同粒度煤样的热解 DDSC 曲线

对应地在 DDSC 曲线上,初始煤颗粒样品仅在 540°C 左右出现一次放热峰值,而超细煤颗粒共有 3 次放热波动峰值,且各波动峰都表现出一定的相似性和规律性,即波动趋势大致相同,粒度越小的样品放热峰值对应的温度越低。这同样说明超细粉碎前后煤颗粒的化学结构发生了显著变化,而两组超细煤颗粒样品具有较为相似的化学结构,该结构能显著改变煤颗粒的吸放热特性。由于煤颗粒在不同温度阶段发生的热解反应不同,所需吸放的反应能量不同<sup>[9]</sup>,正是因为超细煤颗粒表面能够充分反应和挥发,才使得超细煤颗粒的 DSC 和 DDSC 曲线波动剧烈。而未经超细粉碎的初始煤颗粒,其反应大多在颗粒内部进行,对外主要表现为颗粒内外之间的热量传导,故而 DSC 曲线几乎没有波动而 DDSC 曲线近乎平直。

### 2.3 升温速率的影响

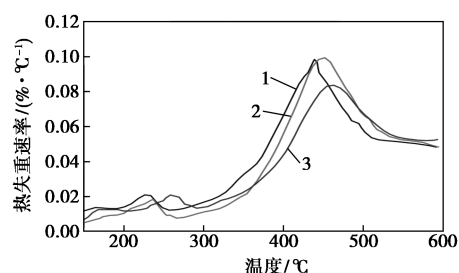
选取粒度为 2.59 μm 的超细煤颗粒样品分别以 5、10 和 20°C/min 的升温速率进行热解实验,图 5 和图 6 分别为以上 3 个工况下的 TG 及 DTG 曲线。



1—5°C/min; 2—10°C/min; 3—20°C/min

图 5 不同升温速率下煤粉样品的热解 TG 曲线

由图 5 可知,同一煤粉样品的失重率随升温速率的增大而减小。粒度为 2.59 μm 超细煤粉样品的失重率在 5°C/min 的升温速率时为 20%,而在 20°C/min 的升温速率时为 17%。由图 6 可知,随着升温速率的增大,煤粉样品在两个快速析出阶段的



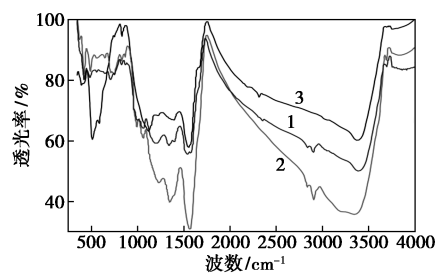
1—5°C/min; 2—10°C/min; 3—20°C/min

图 6 不同升温速率下煤粉样品的热解 DTG 曲线

起始温度提高,DTG 峰向高温方向移动。这是由于煤粉的导热性能较差,煤粉颗粒内部结构复杂,故而在热解实验过程中,煤粉结构内部的组分扩散和热量传递都有一定的延迟滞后<sup>[10]</sup>,并且升温速率越高,延迟滞后效应越大。

### 2.4 红外光谱分析

选取粒度为 38.06 μm 的常规煤粉、粒度为 2.59 μm 的超细煤粉及其热解后的煤渣进行红外光谱分析,如图 7 所示。在红外图谱中,3 种煤样分别在波数区间 3 400~3 170、2 921~2 849、1 609~1 598、1 437~1 374、1 000~1 300、870、750 cm<sup>-1</sup>附近均有明显吸收峰,它们分别归属于氢键缔合的羟基吸收峰、环烷烃或脂肪烃的—CH<sub>2</sub> 吸收峰、氢键缔合的羰基吸收峰、—CH<sub>2</sub> 和—CH 吸收峰、醚吸收峰及芳香环中氢的吸收峰<sup>[11]</sup>。



1—38.06 μm; 2—2.59 μm; 3—煤渣

图 7 不同粒度煤样及热解煤渣的红外光谱图

通过对比分析可以看出,煤渣的样品红外谱图缺少了波数区间为 2 921~2 849 及 1 437~1 374 cm<sup>-1</sup>的吸收峰,说明环烷烃键断裂;1 000~1 300 cm<sup>-1</sup>吸收峰变化较大,说明醚键遭到破坏;750 cm<sup>-1</sup>的吸收峰消失,说明 1,2-取代芳烃及苯环上的—CH 键被分解或者断裂。而超细粉碎处理后的煤粉样品光谱图中由氢键缔合的羟基吸收峰(波数区间 3 400~3 170 cm<sup>-1</sup>)变宽,且向低波方向移动;由氢键缔合的羰基吸收峰(波数区间 1 609~1 598 cm<sup>-1</sup>)及—CH<sub>2</sub> 和—CH 吸收峰(波数区间 1 437~1 374 cm<sup>-1</sup>)

变弱变宽,这说明在超细粉碎的过程中部分由煤粉内部结构中氢键缔合的羟基被破坏,煤粉颗粒表面上不完整分子和外露基团增多。此外,随着超细煤粉颗粒粒度的减小,颗粒比表面积增大,使得颗粒表面原子相对比例增大,表面效应显现,表面原子对煤粉颗粒性质产生影响,从而导致其红外光谱展宽。

### 3 结论

(1)煤颗粒经过超细粉碎处理,其热加工特性发生显著变化。TG曲线向低温方向平移,热解反应提前,DTG曲线分别在260和470℃左右出现两个热失重峰。同时DSC和DDSC曲线也在各温度段随着煤颗粒的热解析而起伏波动较大。

(2)在微观结构层面,超细煤颗粒因孔隙结构减少、比表面积和孔容积增大,显著增大了挥发分逸出界面的面积,降低了热解反应和逸出的难度,热解反应整体变得均匀和平缓,因而使超细煤颗粒各阶段的热解温度规律性地提前,DTG和DDSC曲线在较低温度段都有波动峰的增加。升温速率的影响分析也验证了热解反应受煤颗粒微观结构中物质扩散和热量传递影响较大。

(3)热加工处理使得煤颗粒中的环烷烃键、醚键、芳烃及苯环上的—CH键被破坏并转化为挥发分析出。超细粉碎处理使得煤颗粒表面由氢键缔合

的羟基、由氢键缔合的羰基以及—CH<sub>2</sub>、—CH官能团被破坏,因此使得超细煤粉颗粒表面上不完整分子和外露基团增多。

### 参考文献

- [1] 李凤生.超细粉体技术[M].北京:国防工业出版社,2000.
  - [2] 盖国胜.粉体工程[M].北京:清华大学出版社,2009.
  - [3] 陈镐.超细粉碎对煤直接液化中供氢反应的影响研究[D].上海:华东理工大学,2015.
  - [4] 任建军.超细粉碎及催化剂对煤热解性能的影响[D].上海:华东理工大学,2011.
  - [5] 陈镐,尹力,陈德炜,等.超细粉碎对煤直接液化中供氢反应的影响[J].中国粉体技术,2016,22(1):71-73,77.
  - [6] 高晋生.煤的热解、炼焦和煤焦油加工[M].北京:化学工业出版社,2010.
  - [7] 赵丽红.煤热解与气化反应性的研究[D].太原:太原理工大学,2007.
  - [8] 王琳俊,马阳,刘加勋,等.超细煤粉热解特性及热解反应动力学研究[J].锅炉技术,2015,46(6):73-78.
  - [9] 李刚,凌开成.煤直接液化过程动力学阶段的划分与煤的高温快速液化[J].煤炭学报,2007,32(9):975-979.
  - [10] Zhang C Q, Jiang X M, Wei L H, et al. Research on pyrolysis characteristics and kinetics of super fine and conventional pulverized coal[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(3): 97-802.
  - [11] 翁诗甫,徐怡庄.傅里叶变换红外光谱分析[M].3版.北京:化学工业出版社,2016.■
- (上接第123页)
- ### 参考文献
- [1] 张昱,唐妹,田哲,等.制药废水中抗生素的去除技术研究进展[J].环境工程学报,2018,12(1):1-13.
  - [2] 谷永,田哲,唐妹,等.林可霉素制药废水的臭氧氧化处理[J].环境工程学报,2019,13(12):2789-2797.
  - [3] 秦哲,杨星环,梁淑轩.头孢类抗生素废水内电解预处理的强化技术研究[J].工业安全与环保,2014,40(4):1-3.
  - [4] 秦向春,陈繁忠,叶恒朋,等.超高浓度抗生素废水预处理试验[J].环境工程,2006,24(2):20-22.
  - [5] 秦伟伟,宋永会,程建光,等.O<sub>3</sub>氧化工艺处理黄连素制药废水研究[J].环境工程学报,2011,5(12):2717-2721.
  - [6] 孔莹,齐高相,王建辉,等.化学合成类制药废水“分质物化预处理+生化处理”研究与工程应用[J].应用化工,2019,48(4):985-988.
  - [7] 朱湊花,王晓玘,刘苏苏,等.芬顿氧化+A/O+接触氧化处理化学合成类制药废水[J].中国给水排水,2017,33(18):99-102.
  - [8] 王金保,付煜,刘峰,等.微电解-芬顿-EGSB-A/O-接触氧化处理制药废水[J].中国给水排水,2017,33(20):104-108.
  - [9] Malik S N, Khan S M, Ghosh P C, et al. Treatment of pharmaceutical industrial wastewater by nano-catalyzed ozonation in a semi-batch reactor for improved biodegradability[J]. Science of the Total Environment, 2019, 678: 114-122.
  - [10] 蔡少卿,戴启洲,王佳裕,等.非均相催化臭氧处理高浓度制药废水的研究[J].环境科学学报,2011,31(7):1440-1449.
  - [11] 秦伟伟,肖书虎,宋永会,等.O<sub>3</sub>/UV协同氧化处理黄连素制药废水[J].环境科学研究,2010,23(7):877-881.
  - [12] 彭人勇,杨秀娟.O<sub>3</sub>和O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法氧化处理制药废水的研究[J].环境科学与技术,2011,34(3):85-89.
  - [13] 郭振江,付国徽,张先炳,等.制药废水处理技术与脱毒效能研究[J].水利水电技术,2012,43(8):107-109.
  - [14] 戴启洲,蔡少卿,王家德,等.氧/生物法处理制药废水[J].中国给水排水,2010,26(10):122-125.
  - [15] 曾滔,俞明东,姜辉,等.臭氧氧化-水解-厌氧消化-A/O工艺处理制药废水[J].中国给水排水,2017,33(2):99-101.
  - [16] 彭人勇,杨秀娟.O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>预处理某制药厂嘧啶废水的研究[J].工业水处理,2010,30(12):73-76.
  - [17] 杨文玲,邵子兴,吴超,等.CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>催化氧化深度处理制药二级生化出水[J].化工进展,2018,37(6):2399-2405.
  - [18] Murray J W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide[J]. Journal of Colloid and Interface Surface, 1974, 46(3): 357-371.
  - [19] 高剑,刘永军,童三明,等.兰炭废水中有机污染物组成及其去除特性分析[J].安全与环境学报,2014,14(6):196-201.
  - [20] 朱秋实,陈进富,姜海洋,等.臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J].化工进展,2014,33(4):1010-1014.■