

CaO 对褐煤和无烟煤热解产物分布及煤焦结构的影响

赵洪宇¹ 李玉环² 舒元锋¹ 宋 强¹ 吕俊鑫¹ 王子民¹ 曾 鸣¹ 舒新前¹

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院 北京 100083; 2. 内蒙古工业大学 能源与动力工程学院 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘 要: 为研究 CaO 对不同变质程度煤在催化热解过程中的作用规律,以锡林郭勒褐煤和宁夏石嘴山无烟煤为研究对象,利用实验室小型固定床反应器,研究了 CaO 对褐煤和无烟煤热解特性及煤焦结构的影响。运用 X 射线衍射(XRD)及傅里叶红外光谱(FT-IR)对比研究了不同温度下褐煤、无烟煤添加 CaO 前后热解半焦微晶结构以及脂肪结构、芳构化、富氧程度等红外结构参数的变化规律。试验结果表明:在 900 ℃ 时,添加质量分数 2%CaO 的褐煤煤样 H₂ 累积产率最大,达 39.11 mL/g;添加 CaO 后煤样在高温热解阶段生成 CO 的累积产率大于未添加 CaO 煤样的量。与加入 CaO 相比,温度对芳香层片间距和芳香层片直径影响更大;热解温度为 900 ℃ 时,随着 CaO 的加入,褐煤半焦芳香层片堆积高度和晶层数逐渐增大;而对于无烟煤半焦来说,则与之相反;加入 CaO 的褐煤和无烟煤热解半焦的微晶结构偏离石墨化程度大于未加入 CaO 的热解半焦。褐煤半焦的脂肪结构、芳构化、富氧程度等红外结构参数普遍高于无烟煤半焦。高温时,缩合反应程度增大,CaO 促进半焦的转化率提高,导致芳构化参数变大;原煤中 C=O 基团很少,高温下通过 CaO 促进芳环裂解和 CO₂ 反应生成 C=O 基团,进而导致半焦中富氧程度呈升高趋势。

关键词: 煤热解; 氧化钙; 褐煤; 无烟煤; 微晶结构; 半焦表面结构

中图分类号: TQ536

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2016)03-0177-07

Effect of calcium oxide on pyrolysis products distribution and char structure of lignite and anthracite

Zhao Hongyu¹ Li Yuhuan² Shu Yuanfeng¹ Song Qiang¹ Lyu Junxin¹ Wang Zimin¹ Zeng Ming¹ Shu Xinqian¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing) Beijing 100083, China;

2. College of Energy and Power Engineering, Inner Mongolia University of Technology Hohhot 010051, China)

Abstract: In order to explore the effect of calcium oxide on the catalytic pyrolysis characteristics of different rank coals, the changes of the pyrolysis products distribution and the char structure were analyzed based on Inner Mongolia Xilinguole lignite and Ningxia Shizuishan anthracite were carried out with a fixed bed reactor. By means of X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), the variance of microcrystalline structure, aliphatic structure, aromatization and oxygen-enriched efficiency of char prepared by pyrolysis of lignite and anthracite under different temperatures before and after addition of calcium oxide were investigated. The research results showed that the H₂ cumulative yield of 2%CaO added in lignite at 900 ℃ was the largest, reaching 39.11 mL/g. The CO cumulative yield of coal sample with calcium oxide was greater than that of without calcium oxide in high temperature pyrolysis stage. Compared with the addition of calcium oxide, the temperature had a greater influence on the aromatic layer spacing and the diameter of the aromatic layer. The value of lignite char aromatic layer stack height and the layer number increased gradually with the adding of calcium oxide at 900 ℃, but anthracite char was on the contrary. The structural deviation degree of graphitization of the microcrystalline structure of char prepared

收稿日期: 2016-01-03; 责任编辑: 代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2016.03.033

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51074170); 新疆维吾尔自治区科技攻关计划资助项目(201532108); 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室开放研究课题资助项目(KF2015-3)

作者简介: 赵洪宇(1987—),男,辽宁锦州人,博士研究生。Tel: 010-62331853 E-mail: yuyu_3003@126.com

引用格式: 赵洪宇,李玉环,舒元锋,等. CaO 对褐煤和无烟煤热解产物分布及煤焦结构的影响[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(3): 177-183.

Zhao Hongyu, Li Yuhuan, Shu Yuanfeng, et al. Effect of calcium oxide on pyrolysis product distribution and char structure of lignite and anthracite [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(3): 177-183.

by pyrolysis of lignite and anthracite with the addition of calcium oxide was higher than that of the char without the addition of calcium oxide. The aliphatic structure, aromatization and oxygen-enriched efficiency infrared structure parameters of lignite char was generally higher than that of anthracite char. At high temperature, the degree of the condensation reaction was increased, and the conversion rate of the char was enhanced with the addition of CaO, which led to the aromatization parameters increased. The C=O groups content in raw coal was rare, and the C=O groups was generated through reaction between the calcium oxide promoted aromatic ring cracking under high temperature and CO₂, which led to oxygen-enriched efficiency in char increased gradually.

Key words: coal pyrolysis; calcium oxide; lignite; anthracite; microcrystalline structure; char surface structure

0 引言

煤的热解是煤炭气化、燃烧的重要反应过程,该过程对产物分布和焦炭的反应活性有着重要影响。因此,了解煤的热解特性对于清洁、高效利用煤炭资源具有重要意义。煤中的矿物质和外加的催化剂均能改变煤的热解过程,影响气体产物的逸出规律。钙基添加剂由于其良好的催化性能和低廉的价格受到了很多学者的广泛关注^[1]。柳树成等^[2]通过对炼焦煤尾煤催化热解制取富氢燃料气研究发现,在催化热解试验中,除 Al 和 MgO 对尾煤热解有抑制作用外, CaO、Fe、Ni 及 NaOH 均对尾煤热解产 H₂ 有促进作用,以 CaO 和 Fe 效果最为明显。杨景标等^[3]通过应用 TG-FTIR(热重-红外联用)方法研究催化剂对煤热解的影响研究发现,各种催化剂对褐煤和烟煤热解的催化效果分别为 Ni>Fe~Ca>K 和 Ca~Fe>Ni>K, K₂CO₃ 对煤的热解没有明显的催化作用。赵洪宇等^[4]通过外加铁矿石对哈密煤热解特性影响发现,当热解温度高于 450℃ 时,不同铁矿石对原煤热解的催化作用差异更加明显,且镜铁

矿>原生矿物质>赤铁矿。目前对于煤的矿物质催化热解主要集中在煤中原生矿物质及外加不同矿物质对热解产物分布规律以及半焦中碳晶结构、气化反应活性的影响上^[5-8],而添加同一种催化剂对不同变质程度煤的热解产物分布规律分析以及热解后的半焦物化结构的考察还未见报道。基于此,笔者在前人研究工作的基础上,在不同热解温度下,以褐煤和无烟煤为研究对象,分析了原煤和添加质量分数 2% 的 CaO 后煤样的热解产物的分布规律,以及热解后所得半焦的物理化学结构变化情况,以期对半焦的气化和燃烧提供理论指导。

1 试验

1.1 试验样品

试验所用为内蒙古锡林郭勒褐煤(编号 X)和宁夏石嘴山无烟煤(编号 SH),首先将煤样粉碎到 1 mm 以下,然后研磨筛分,粒径小于 120 μm 的筛下物装入密封袋中,存入氮气保护下的干燥器中,以备使用。试验中所用催化剂 CaO 为分析纯,纯度≥98%。煤样的工业分析和元素分析见表 1。

表 1 煤样工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

样品	工业分析(收到基)/%			元素分析(干燥无灰基)/%				
	M	A	V	w(C)	w(H)	w(N)	w(S)	w(O)*
褐煤	36.78	6.84	36.16	63.77	5.63	0.97	0.44	29.19
无烟煤	0.71	3.91	9.16	91.97	3.24	1.08	0.13	3.58

注:* 氧含量利用差减法计算。

1.2 固定床热解试验

采用实验室固定床反应器对褐煤和无烟煤进行热解试验,固定床反应器热解装置如图 1 所示。常压下载入 N₂ 流量为 20 mL/min,煤样添加量为 30 g/次,以 30℃/min 升温速率进行加热,达到终温 900℃ 后保持 15 min。试验过程中,热解产物进入冷凝装置,使液体产物得以冷却。在 200~900℃ 用集气袋收集经 CaCl₂ 干燥后的热解气相产物,每隔

100℃ 更换一次气袋,并采用 GC-4000A 型气相色谱仪分析热解气中 H₂、CH₄、CO、CO₂ 的含量。液体产物中焦油和水的分离方法如下:常温下,采用二氯甲烷作为溶剂对热解液进行萃取,然后在 39.75℃ 下进行常压蒸馏,蒸出二氯甲烷,所获得油品即煤热解焦油。采用程序控温仪进行热解温度程序控制,采用 D07-11C 质量流量计进行气体瞬时流量和累积流量计量。热解过程完成后,分别对热解液和热

解焦进行称量, 确定其产率。

通过进行多次重复性热解试验, 得到半焦产率最大相对偏差为 $\pm 7.8\%$, 焦油产率最大相对偏差为 $\pm 5.6\%$, 质量平衡率在 $94.9\% \sim 97.6\%$ 。

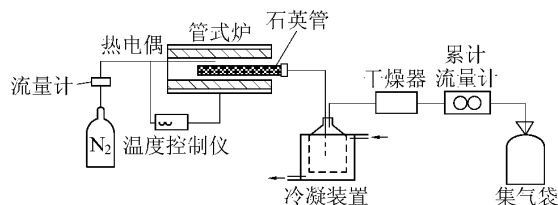


图1 固定床反应器热解装置

Fig. 1 Schematic diagram of fixed bed reactor pyrolysis device

1.3 半焦分析

1) 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析。室温下采用 Nicolet Magna IS10 型傅里叶红外光谱仪进行煤样 FT-IR 分析, 煤样与 KBr 质量比 1:160, 测试范围为 $4\,500 \sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

2) X 射线衍射(XRD)分析。采用 D8 Focus 型多晶 X 射线衍射仪进行半焦 XRD 分析, 靶材为 Cu

靶, 管电流 40 mA, 管电压 40 kV; 扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$; 扫描速度 0.06 s/步 , 步进间隔为 $0.02(^\circ)/\text{步}$ 。

2 结果与讨论

2.1 固定床热解气相产物分布

褐煤和无烟煤固定床气相产物分布如图 2 所示。从室温 $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 阶段主要是煤中水分以及煤孔隙中吸附的 CO_2 、 CH_4 、 N_2 的脱除^[9], 在此阶段无论是褐煤还是无烟煤均没有检测到气相产物析出, 这可能是由于残留在煤样孔隙中的气体量非常少。在 $300 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 阶段, 以解聚和分解反应为主。在 $500 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 添加质量分数 2% CaO 后褐煤(X-900+2%CaO)热解生成 CO_2 的产率小于未添加 CaO 煤样(X-900)热解生成 CO_2 的产率, 添加 CaO 与否对其他 3 种气体 H_2 、 CH_4 、 CO 产率影响不大, 这可能是由于添加的 CaO 与热解生成的 CO_2 生成 CaCO_3 , 此时 CaO 起到捕集 CO_2 的作用, 而无烟煤无论添加 CaO 与否, 还是没有热解气相产物析出。

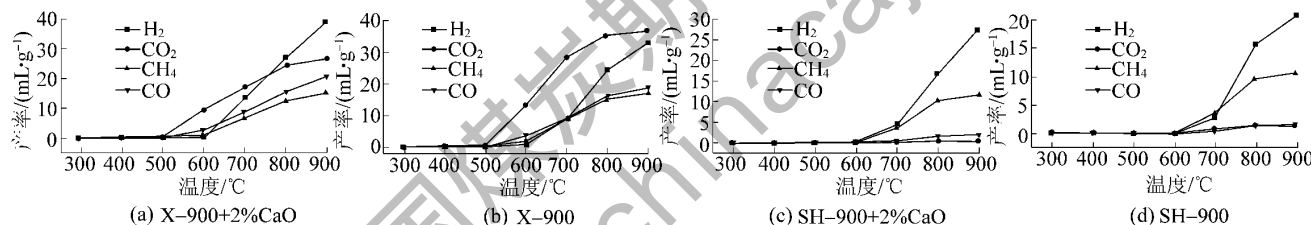


图2 褐煤和无烟煤固定床热解气相产物分布

Fig. 2 The pyrolysis gas phase products distribution of brown coal and anthracite in the fixed bed

在 $600 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 阶段, X-900 煤样的 CO_2 产率高于 X-900+2%CaO 煤样, 此时, X-900 煤样热解生成 H_2 、 CH_4 、 CO 的累积产率均有所增加。在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, X-900+2%CaO 煤样 H_2 累积产率最大, 达 39.11 mL/g , 这可能是由于 CaO 可以促进煤结构中氢化芳香族结构或杂环化合物缩聚脱氢反应以及烷烃的环化和芳构化。对于 CH_4 来说, 添加 CaO 与否, 褐煤在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时气相产物累积产率相差不大, 这说明 CaO 对于 CH_4 的生成影响不大, 这可能是由于 CaO 对于无烟煤变质程度较高导致含有甲基的脂肪侧链和芳香侧链断裂而生成 CH_4 的促进作用不明显^[10]。当温度达到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 对于产物 CO 来说, 高温阶段添加 CaO 后煤样热解生成 CO 的累积产率大于未添加 CaO 煤样生成的 CO 量, 这可能是由于之前生成的 CaCO_3 随着温度的升高受热分解为 CO_2 和 CaO, 而 CO_2 在高温条件下可以与半焦中的 C 发生气化反

应生成 CO ^[11]。

2.2 半焦 XRD 分析

热解温度为 600 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时褐煤和无烟煤加入和未加入 2%CaO 条件下半焦 XRD 图谱如图 3 所示。纯氧化钙 XRD 图谱见文献[12]。由图 3 可见, 褐煤半焦和无烟煤半焦有相似之处, 都显示出有 2 个强度明显的峰, 即表示碳微晶结构的 002 峰($23^\circ \sim 25^\circ$)和 100 峰($43^\circ \sim 45^\circ$)。002 峰表示微晶中芳香环碳网(层片)在空间排列的定向程度, 即层片堆砌高度, 从 002 峰可以了解煤中芳香稠环的堆垛情况, 在天然石墨中 002 峰对应的衍射角 2θ 为 26.6° , 相应的芳香层片间距为 0.3354 nm 。100 峰归因于芳香环的缩合程度, 即芳香环碳网(层片)的大小。002 峰越高越窄, 表示层片定向程度越好, 100 峰越高越窄表示层片直径越大(芳香核的缩合程度越高)^[13-14]。结合图 3 和图 4 分析可知, 褐煤和无烟

煤半焦 002 峰和 100 峰的出峰位置基本没有改变,同一种煤样随着热解温度的升高, 2θ 减小; 相同温度下, 随着 CaO 的加入, 2θ 减小, 且无烟煤 002 峰出峰位置受温度影响较大。此外, 由图 4 还可以看出, 对于褐煤 X-600 煤样半焦而言, 随着热解温度升高和 CaO 的加入, X-600+2%CaO、X-900、X-900+2%CaO 煤样半焦芳香层片间距分别增加到 0.386 19、0.382 37、0.394 27 nm, 这说明热解温度的升高和 CaO 的加入, 使半焦中碳结构石墨化程度降低, 不规则程度增加, 从另一方面解释了催化热解煤焦的反应活性高于未加入 CaO 的原煤焦的原因^[14]。此外, 还可以看出温度对芳香层片间距和芳香层片直径影响更大。当热解温度为 900 °C 时, 随着 CaO 的加入, 芳香层片堆积高度和晶层数逐渐增大。对于无烟煤半焦来说, 随着 CaO 的加入, 芳香层片堆积高度和晶层数呈减小趋势。值得注意的是, 与褐煤半焦的 002 峰相比, 无烟煤半焦 002 衍射峰尖锐、峰值较大, 但此时无烟煤半焦的 100 衍射峰(40°~50°)则变得较弱, 以上分析说明, 与褐煤半焦相比, 无烟煤半焦分子结构中芳构化程度更高, 煤中脂族结构减少, 芳香结构增多, 半焦的结构更趋向于“石墨化”^[15-16]。

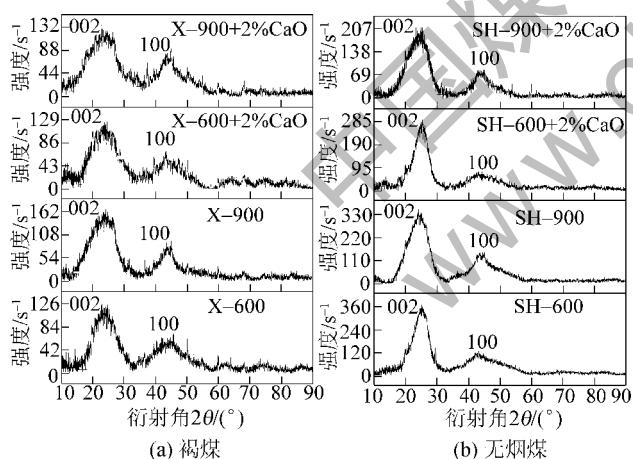


图3 褐煤半焦和无烟煤半焦 XRD 分析

Fig. 3 XRD analysis of lignite char and anthracite char

由 XRD 分析可知, 加入 CaO 的褐煤和无烟煤热解半焦的微晶结构偏离石墨化程度大于未加入 CaO 的热解半焦。CaO 作为催化剂在热解过程中, 煤粒周围基本为还原性气氛(H_2 、 CO 、 CH_4), CaO 的晶型与煤焦微晶结构不同, 煤焦属于六方晶型, 而 CaO 属于其他正交晶型^[17]。2 种不同晶系的晶型在空间堆积的结果, 使得煤焦如堆放无序的积木, 每个积木交接的地方, 反应活性位较多, 使得煤焦反应

性增加。因此, 可以认为加入 CaO 促进了煤基官能团的热断裂反应, 同时阻碍了大分子芳香族自由基的缩聚反应。

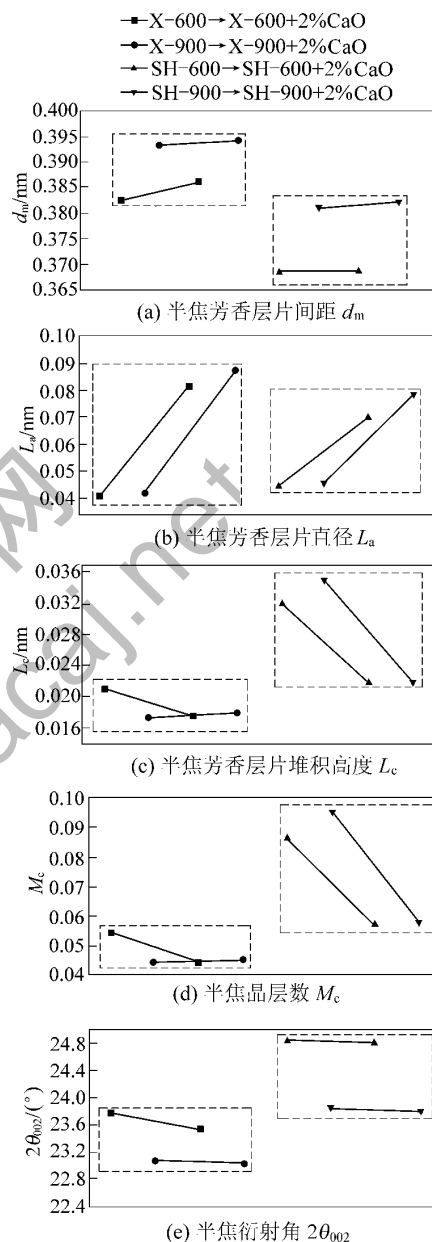


图4 褐煤和无烟煤半焦微晶结构参数

Fig. 4 Microcrystalline structure parameters of lignite char and anthracite char

2.3 半焦 FT-IR 分析

2.3.1 半焦红外光谱图分析

半焦的红外光谱图如图 5 所示, 由图 5a 和 5b 可以看出, 在 $3\ 650\sim3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处出现的—OH 峰的强度变化没有规律, 赵洪宇等^[5,18]指出这可能是由于制作压片时吸收了水分进而在红外扫描过程中产

生误差,引起了不规则变化。与褐煤半焦相比,SH-900 与 SH-900+2%CaO 煤样半焦在 $3\,216\text{ cm}^{-1}$ 处出现缔合的 —NH_2 或 —NH 的伸缩振动。在 $1\,685$ 和 $1\,708\text{ cm}^{-1}$ 处出现较弱的 $\text{C}=\text{O}$ 基的伸缩振动,且 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时无烟煤半焦 $\text{C}=\text{O}$ 基的伸缩振动强度大于褐煤半焦,这可能是由于当热解温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,褐煤中的脂肪族 $\text{C}=\text{O}$ 已经裂解成挥发分析出,而无烟煤由于变质程度较高,煤样结构中本身含有的脂肪侧链等 $\text{C}=\text{O}$ 基团已经很少,当热解温度达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时无烟煤煤样中的芳环裂解生成脂肪族 $\text{C}=\text{O}$ 。在 X-900 和 X-900+2%CaO 褐煤半焦的红外图谱中 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处出现典型 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动或解释为苯环的骨架振动^[5]。在 SH-900 和 SH-900+2%CaO 无烟煤半焦的红外图谱中 $1\,436\text{ cm}^{-1}$ 处出现 —CH_3 的反对称变形,且 SH-900 半焦中的 —CH_3 的反对称变形强度高于 SH-900+2%CaO 半焦。这可能是由于在高温时 CaO 的加入有利于半焦发生缩合反应,进而导致半焦中 —CH_3 含量降低。在 SH-600 和 SH-600+2%CaO 无烟煤半焦的红外图谱中 $1\,068\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 键,而在褐煤半焦中却没有出现 $\text{C}=\text{O}$ 键,这可能是由于当热解温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,褐煤中的酚、醇、醚、酯中 $\text{C}=\text{O}$ 键在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时才发生分解反应,而此时无烟煤半焦中芳香环开链,生成一些含有 $\text{C}=\text{O}$ 键的化合物。在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 无烟煤半焦中的红外图谱 690 cm^{-1} 处出现 —CH_2 面外摇摆,再次验证了无烟煤半焦在高温环境下发生芳香环开链,增加支链化程度的反应^[15]。

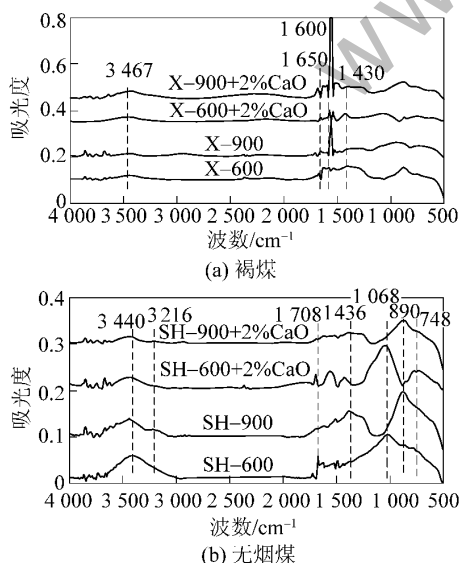


图5 半焦红外光谱曲线

Fig. 5 FT-IR spectrum of the char samples

2.3.2 半焦的红外参数分析

通过对不同煤样半焦的红外定量分析,能够更确切地研究 2 种煤样半焦有机组分的变化规律。将谱图分为 4 个波段: 羟基吸收峰段 ($3\,800\sim3\,150\text{ cm}^{-1}$)、脂肪烃 $\text{C}=\text{H}$ 吸收峰段 ($3\,150\sim2\,700\text{ cm}^{-1}$)、含氧官能团吸收峰段 ($1\,900\sim900\text{ cm}^{-1}$) 及芳香类 $\text{C}=\text{H}$ 取代吸收峰段 ($900\sim700\text{ cm}^{-1}$), 采用文献^[5, 19-20]方法对各段红外谱峰进行分峰拟合处理,以 X-600 和 X-900 半焦谱图的拟合处理为例进行分析(图 6)。

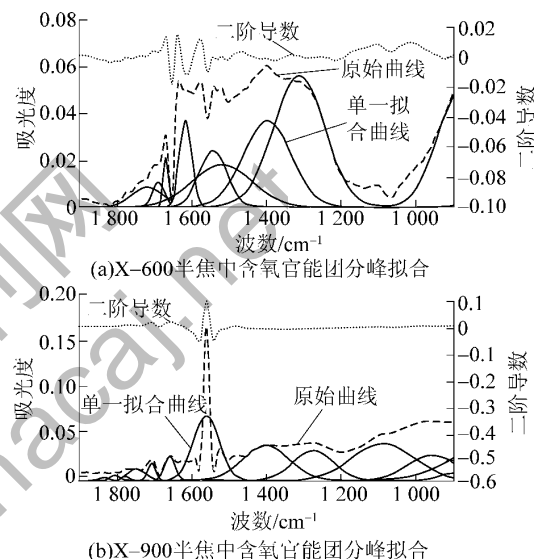


图6 煤样红外光谱曲线拟合曲线

Fig. 6 Curve-fitted FT-IR spectrum of the coal samples

根据积分面积可计算半焦的红外结构参数,其中主要包括以下 3 种参数^[5, 19-20]: ①脂肪结构参数 $L_{al} = A_{2920}/A_{2950+286}$, A_{2920} 为波数 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处对应的峰面积,其他依次类推。 L_{al} 表征脂肪链长度,此值越大,则脂肪链越长; ②芳构化程度参数 $I_{ar} = A_{(CH_2+CH_3)}/A_{1600}$, 该比值表征有机质热演化程度。此处为 $1\,380\sim1\,460\text{ cm}^{-1}$ 的 —CH_2 和 —CH_3 共同贡献,反映的是芳核上的脂族结构; ③富氧程度参数 $I_o = (A_{1730} + A_{1705} + A_{1157}) / A_{1600}$, 该值表征半焦中总富氧程度。

图 7 为半焦红外结构参数。由图 7 可以看出,褐煤半焦的脂肪烃结构、芳构化、富氧程度等红外结构参数普遍高于无烟煤半焦。X-600 半焦结构中的脂肪结构参数小于 X-600+2%CaO 半焦。这可能是由于褐煤在 $300\sim600\text{ }^\circ\text{C}$ 发生热解反应,在煤的大分子结构中,羧基化合物中的 Ca^{2+} 实际上是交联点。褐煤的羧基化合物在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 发生热分解反应释放出 CO_2 的同时,原来与 —COO 官能团结合的钙元素可

能与半焦的基体(—CM)再键合。在此过程中,钙元素不断作为交联点,使碎片单元的形成与释放更加困难,进而导致X-600+2%CaO的半焦中脂肪结构参数偏高。

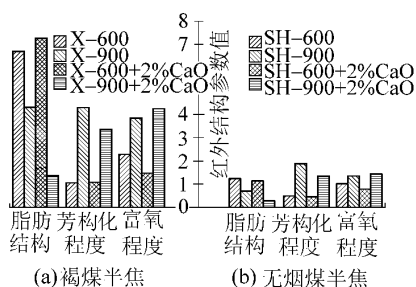


图7 半焦红外结构参数

Fig. 7 Structural parameters of char samples

随着热解温度升高至900℃,X-900+2%CaO的半焦中脂肪结构参数大幅下降,这主要是因为当温度高于850℃之后,CaO促进煤焦中芳环的加速开裂,支链增加,发生缩合重整反应程度增大,进而导致煤焦中脂肪结构参数降低。

在600℃条件下,褐煤和无烟煤半焦芳构化参数受CaO的影响很小,而当温度升至900℃时,X-900/SH-900半焦芳构化程度参数高于相对应未加入CaO的煤样半焦,这可能是由于在600℃之前主要是干燥脱气、脱水以及煤结构单元的桥键、侧链及官能团等的裂解。这些反应是直接发生与煤分子内的,而且是首先发生的,虽然CaO为焦油分子被吸附提供更多的活性位,使焦油产率降低,但在低温热解时对芳构化影响不大;而当温度升至900℃时,缩合反应程度增大,钙元素促进褐煤气化产物中H₂、CH₄、C₃H₈含量的增加,半焦的转化率提高,导致芳构化程度参数增大^[21-22]。

对于褐煤和无烟煤半焦来说,随着热解温度的升高,半焦中富氧程度呈升高趋势,且加入CaO的半焦的富氧程度高于未加入CaO的半焦,这主要是因为试验过程可以分为2个阶段,600℃处于热解阶段,而高于850℃主要为气化过程开始阶段。原煤中C=O基团很少,而随着温度升高,高温下通过CaO促进芳环裂解和CO₂反应生成C=O基团,进而导致半焦中富氧程度呈升高趋势。

3 结 论

1) 在900℃时,X-900+2%CaO煤样H₂累积产率最大,达39.11 mL/g;对于CH₄来说,添加CaO与

否,褐煤在900℃时累积产率相差不大;对于产物CO来说,高温阶段添加CaO后煤样热解生成CO的累积产率大于未添加CaO煤样的CO量。

2) 与加入CaO相比,温度对芳香层片间距和芳香层片直径影响更大,当热解温度为900℃时,随着CaO的加入,芳香层片堆积高度和晶层数逐渐增大;而对于无烟煤半焦来说,随着CaO的加入,芳香层片堆积高度和晶层数呈减小趋势。

3) 褐煤半焦的脂肪结构、芳构化程度、富氧程度等红外结构参数普遍高于无烟煤半焦;而对于褐煤和无烟煤半焦来说,随着热解温度的升高,半焦中富氧程度呈升高趋势,且加入CaO的半焦的富氧程度高于未加入CaO的半焦。

参考文献(References):

- [1] 彭康,王亦飞,金渭龙,等.硝酸钙对内蒙古褐煤热解和气化特性的影响[J].燃料化学学报,2013,41(2):144-150.
Peng Kang, Wang Yifei, Jin Weilong, et al. Effects of calcium nitrate on pyrolysis and gasification behavior of lignite from Inner Mongolia[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(2): 144-150.
- [2] 柳树成,付兴民,朱逢豪,等.炼焦煤尾煤催化热解制取富氢燃料气[J].环境工程学报,2013,7(10):4067-4071.
Liu Shucheng, Fu Xingmin, Zhu Fenghao, et al. Catalytic pyrolysis of coking-coal tailings for production of hydrogen-rich fuel gas[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(10): 4067-4071.
- [3] 杨景标,蔡宁生.应用TG-FTIR联用研究催化剂对煤热解的影响[J].燃料化学学报,2006,34(6):650-654.
Yang Jingbiao, Cai Ningsheng. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(6): 650-654.
- [4] 赵洪宇,李玉环,宋强,等.外加铁矿石对哈密低阶煤热解特性影响[J].燃料化学学报,2016,40(2):154-161.
Zhao Hongyu, Li Yuhuan, Song Qiang, et al. Effect of additive iron ore on pyrolysis characteristics of a low rank coal from Hami[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 40(2): 154-161.
- [5] 赵洪宇,郑星,付兴民,等.热压脱水对褐煤结构及热解特性的影响[J].煤炭学报,2015,40(5):1165-1173.
Zhao Hongyu, Zheng Xing, Fu Xingmin, et al. Effect of hot pressing dewatering on the structure and pyrolysis characteristics of lignite[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(5): 1165-1173.
- [6] 景旭亮,王志青,余钟亮,等.半焦的多循环气化活性及微观结构分析[J].燃料化学学报,2013,41(8):917-921.
Jing Xuliang, Wang Zhiqing, Yu Zhongliang, et al. Multi-circulated gasification reactivity of coal char and its microstructure analysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(8): 917-921.

- [7] 朱廷钰, 张守玉, 黄戒介, 等. 氧化钙对流化床煤温和气化半焦性质的影响[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(1): 40-43.
Zhu Tingyu, Zhang Shouyu, Huang Jiejie, *et al.* Effect of calcium oxide on properties of char from fluidized bed coal mild gasification [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28(1): 40-43.
- [8] 程煜, 刘永卓, 田红景, 等. 铁基复合载氧体煤化学链气化反应特性及机理[J]. 化工学报, 2013, 64(7): 2587-2595.
Cheng Yu, Liu Yongzhuo, Tian Hongjing, *et al.* Chemical looping gasification reaction characteristics and mechanism of coal and Fe-based composite oxygen carriers [J]. CIESC Journal, 2013, 64(7): 2587-2595.
- [9] Yan Jingchong, Bai Zongqing, Bai Jin, *et al.* Effects of organic solvent treatment on the chemical structure and pyrolysis reactivity of brown coal [J]. Fuel, 2014, 128: 39-45.
- [10] 袁帅, 陈雪莉, 李军, 等. 煤快速热解固相和气相产物生成规律[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1382-1388.
Yuan Shuai, Chen Xueli, Li Jun, *et al.* Formations of solid and gas phase products during rapid pyrolysis of coal [J]. CIESC Journal, 2011, 62(5): 1382-1388.
- [11] 赵云鹏. 西部弱还原性煤热解特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [12] 朱华平, 吴宗斌, 陈元雄, 等. 固体超强碱氧化钙催化制备生物柴油及其精制工艺[J]. 催化学报, 2006, 27(5): 391-396.
Zhu Huaping, Wu Zongbin, Chen Yuanxiong, *et al.* Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(5): 391-396.
- [13] 公旭中, 郭占成, 王志. Fe_2O_3 对高变质程度脱灰煤热解反应性与半焦结构的影响[J]. 化工学报, 2009, 60(9): 2321-2326.
Gong Xuzhong, Guo Zhancheng, Wang Zhi. Effects of Fe_2O_3 on pyrolysis reactivity of demineralized higher rank coal and its char structure [J]. CIESC Journal, 2009, 60(9): 2321-2326.
- [14] 林雄超, 王彩红, 田斌, 等. 脱灰对两种烟煤半焦碳结构及 CO_2 气化反应性的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(6): 1040-1046.
Lin Xiongchao, Wang Caihong, Tian Bin, *et al.* Effects of deashing on the micro-structural transformation and CO_2 reactivity of two Chinese bituminous coal chars [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2013, 42(6): 1040-1046.
- [15] Wang Guangwei, Zhang Jianliang, Hou Xinmei, *et al.* Study on CO_2 gasification properties and kinetics of biomass chars and anthracite char [J]. Bioresource Technology, 2015, 117: 66-73.
- [16] 黄晓宏, 柳朝晖, 尹志强, 等. 无烟煤热解过程中表面官能团的演变[J]. 工程热物理学报, 2013, 34(5): 969-972.
Huang Xiaohong, Liu Zhaohui, Yin Zhiqiang, *et al.* Evolution of surface function group during anthracite coal pyrolysis [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(5): 969-972.
- [17] 贾永斌, 黄戒介, 程中虎, 等. 煤快速热解过程中氧化钙对焦油裂解的影响[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2): 53-57.
Jia Yongbin, Huang Jiejie, Cheng Zhonghu, *et al.* Effect of CaO on tar cracking in a rapid-pyrolysis fixed bed reactor [J]. Coal Conversion, 2001, 24(2): 53-57.
- [18] 赵洪宇, 任善普, 贾晋伟, 等. 褐煤经四氢化萘处理后的结构及热解-气化特性分析[J]. 化工学报, 2015, 66(10): 4193-4210.
Zhao Hongyu, Ren Shanpu, Jia Jinwei, *et al.* Analysis of structure and pyrolysis and gasification characteristics of lignite after tetrahydronaphthalene treatment [J]. CIESC Journal, 2015, 66(10): 4193-4210.
- [19] 石金明, 孙路石, 向军, 等. 兖州煤气化半焦表面官能团特征试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(5): 17-22.
Shi Jinming, Sun Lushi, Xiang Jun, *et al.* Experimental study on surface functional groups characteristics of Yanzhou semi-cokes of gasification [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(5): 17-22.
- [20] 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.
Hui Helong, Fu Xingmin, Wang Xiaohua, *et al.* Effect of washing process on the structure and pyrolysis characteristics of coal [J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(23): 68-74.
- [21] Wang J, Takarada T. Role of calcium hydroxide in supercritical water gasification of low-rank coal [J]. Energy & Fuels, 2001, 15: 356-362.
- [22] 赵洪宇, 任善普, 贾晋伟, 等. 钙、镍离子 3 种不同负载方式对褐煤热解-气化特性影响[J]. 煤炭学报, 2015, 40(7): 1660-1669.
Zhao Hongyu, Ren Shanpu, Jia Jinwei, *et al.* Effects of calcium and nickel ions by three different load methods on pyrolysis and gasification characteristics of lignite [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(7): 1660-1669.