

# 低温氧化破粘对煤炭地下气化热解特性的影响

焦子阳,刘丽丽,李冬阳,梁杰

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

**摘要:** 粘结性烟煤在地下气化过程中容易造成通道堵塞,气流分布不均匀进而导致地下气化过程环境的恶化,使气化反应停止。粘结特性在热解过程中表现得尤为突出,研究了低温氧化破粘的方法对地下气化热解特性的影响。结果表明随着氧化时间的增加,最大失重速率降低,煤气中  $H_2$ 、 $CH_4$  体积分数以及热值在部分热解温度区间均低于原煤,从而增加了煤炭地下气化热解惰性。

**关键词:** 煤炭地下气化; 低温氧化; 破粘; 热解

中图分类号: TD841; TQ546

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)05-0028-03

无论是煤的地面气化还是地下气化,热解过程在地面气化固定床中还是在地下气化过程中,煤的热解对产品气的组成有很大影响<sup>[1]</sup>。气化反应开始,即煤燃烧之前,首先是煤层受到热产品气的干馏,释放出来的气体随气流移动到出气口。煤层在经过煤的燃烧后进入还原区,由于还原区发生的是吸热反应,所以随着反应的进行,后面的煤层温度逐渐降低,最后干馏区的温度约为 200~600 °C<sup>[2]</sup>,该区域中煤层被干馏,并释放出  $CH_4$  等可燃气体,由于气流的移动方向与火焰的扩展方向一致,干馏反应得以持续进行。同地面气化的干馏过程一样,烟煤的地下气化干馏过程发生在 300 °C 以上,首先

烟煤软化熔融,析出胶质体,随着反应温度的提高,开始析出可燃性气体如  $H_2$ 、 $CH_4$ 。在 450 °C 时焦油的析出量最大<sup>[3]</sup>,同时有烃类气体析出,550 °C 左右形成半焦,550 °C 以后半焦开始收缩形成焦,干馏区的热分解产物对煤炭地下气化过程中产品气质量的提高非常重要。对于烟煤破粘处理后的热解行为研究较少,笔者以地下气化的热解升温速度研究了低温氧化破粘对地下气化热解反应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 煤样

采用的煤样是鸡西烟煤,煤样分析见表 1 和表 2。

表 1 工业分析和元素分析

%

工业分析				元素分析				
$M_{ad}$	$V_d$	$A_d$	$FC_d$	$\omega(C_{daf})$	$\omega(H_{daf})$	$\omega(O_{daf})$	$\omega(N_{daf})$	$\omega(S_{daf})$
1.29	26.80	21.01	52.19	84.93	5.36	7.50	1.37	0.84

表 2 奥亚膨胀度和粘结指数

软化温度 $t_1$ / °C	开始膨胀温度 $t_2$ / °C	固化温度 $t_3$ / °C	最大收缩度 $a$ / %	最大膨胀度 $b$ / %	粘结指数 $G$
373	418	448	30	24	77

收稿日期: 2011-05-12 责任编辑: 孙淑君

作者简介: 焦子阳(1985—),男,山西忻州人,中国矿业大学(北京)化学工艺专业 2008 级在读硕士研究生,研究方向为洁净煤技术。

## 1.2 氧化煤样的制备

氧化煤样的制备是利用 140 ℃、流量为 2.5 m<sup>3</sup>/h 的热空气通过恒温管式固定床反应器进行氧化,煤样粒度为 2~5 mm,制备出氧化时间分别为 100, 640, 2920 min 的氧化煤样,粘结指数  $G$  分别为 66, 29, 0。

## 1.3 热重实验

为了研究破粘对地下气化热解特性的影响,首先进行了热重实验。实验所用仪器为 Thermal Analysis 公司 Q50TGA 热重分析仪;热重分析条件:煤样质量约 10 mg,粒径小于 0.074 mm。起始温度为室温,终温 600 ℃,地下气化特有的升温速度 3.3 ℃/min,热重保护气 N<sub>2</sub>,流量 40 mL/min,反应气入口处通入流速为 60 mL/min 的 N<sub>2</sub>,压力均为常压。

## 1.4 热解实验

将原煤和氧化煤样磨碎到粒度为 0.5~1 mm,在箱式气氛炉中进行热解,以地下气化特有的升温速度 3.3 ℃/min 进行热解反应,终温为 900 ℃,并在 200, 300, 400, 500, 600 ℃ 均收集气体并进入色谱进行检测。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 热重分析

不同氧化时间下破粘煤样 TG 和 DTG 曲线如图 1 和图 2 所示。不同时间下破粘后热重分析结果见表 3。

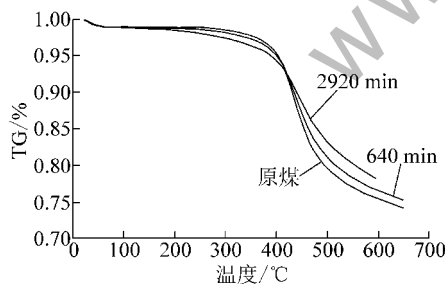


图 1 不同氧化时间下破粘煤样 TG 曲线

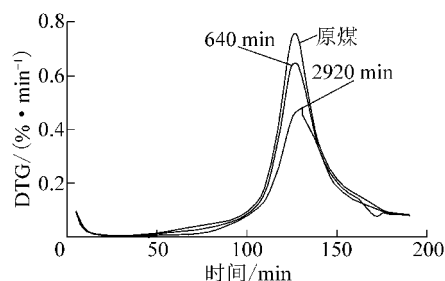


图 2 不同氧化时间下破粘煤样 DTG 曲线

表 3 不同氧化时间下破粘后热重分析值

时间/ min	最大失重 温度/℃	最大失重速率/ (%·min <sup>-1</sup> )	600 ℃ 终温 剩余量/%
0(原煤)	440.07	0.7618	75.39
640	439.44	0.6409	76.48
2920	444.46	0.4738	78.37

从图 1、图 2 和表 3 可以看出,随着破粘时间的增加,煤样在地下气化热解过程中,最大失重温度变化不大,但是最大失重速率由原煤的 0.7618 %/min 降至 0.4738 %/min,降低了 37.8%;同时在终温 600 ℃,剩余物的百分含量在不断增加,因此破粘对地下气化热解的影响是增加了煤的热解惰性,使煤样中的挥发性物质不易最终析出。

### 2.2 热解分析

600 ℃ 前 H<sub>2</sub> 体积分数变化如图 3 所示。

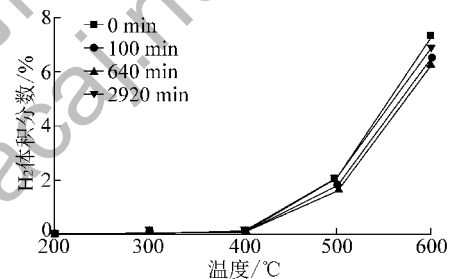


图 3 600 ℃ 前 H<sub>2</sub> 体积分数变化

由图 3 可以看出,在地下气化热解过程中随着热解温度的升高, H<sub>2</sub> 体积分数均在增加,但是经过不同时间低温氧化处理后的煤样,热解煤气中的 H<sub>2</sub> 体积分数有所不同,其中在热解温度 550~600 ℃ 之间,随着破粘处理时间的增加,在相同的热解温度下 H<sub>2</sub> 溢出的体积分数均呈现出低于原煤的趋势,这可能与破粘过程中煤中 H 元素受到 O 元素的攻击有关。

600 ℃ 前 CH<sub>4</sub> 体积分数变化如图 4 所示。

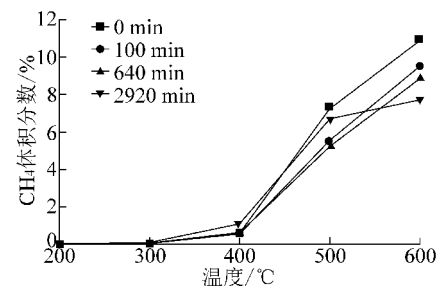


图 4 600 ℃ 前 CH<sub>4</sub> 体积分数变化

由图 4 可以看出,随着热解温度的增加,在 600 ℃ 之前,不同时间破粘处理后煤样的地下气化热解

气体  $\text{CH}_4$  的析出体积分数随热解温度的增加而增加。经过 2920 min 破粘处理后煤样的  $\text{CH}_4$  析出体积分数增加速度在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  之后有所降低,并且随着破粘时间的增加,热解温度为  $550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  时,析出  $\text{CH}_4$  体积分数呈现出一定的下降趋势,这与破粘过程中的 H 元素受到氧的攻击转化有关。

600  $^\circ\text{C}$  前  $\text{CO}$  体积分数变化如图 5 所示。

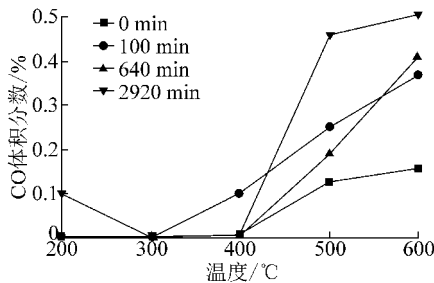


图 5 600  $^\circ\text{C}$  前  $\text{CO}$  体积分数变化

由图 5 可以看出随着热解温度的升高,整个地下气化热解过程中析出  $\text{CO}$  的体积分数有增加的趋势,并且不同低温氧化时间下的煤样在热解温度  $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  析出  $\text{CO}$  体积分数不同。其中经过 2920 min 破粘处理的煤样在一定的热解温度范围内析出  $\text{CO}$  体积分数要高于其他煤样,并且在热解温度  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时,随着破粘时间的增加,析出的  $\text{CO}$  体积分数也在增加。说明与原煤相比,破粘处理后煤样在煤炭地下气化热解过程中析出  $\text{CO}$  的体积分数有增加的趋势,这对于调节  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的比值有一定的意义,同时利于热值的增加。

600  $^\circ\text{C}$  前  $\text{CO}_2$  体积分数变化如图 6 所示。

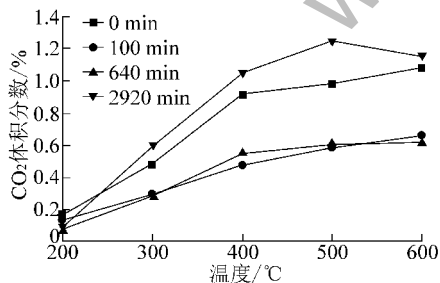


图 6 600  $^\circ\text{C}$  前  $\text{CO}_2$  体积分数变化

由图 6 可以看出随着热解温度的升高,煤炭地下气化热解气体  $\text{CO}_2$  析出的体积分数增加。随着低温氧化时间的增加在相同温度下析出的  $\text{CO}_2$  体积分数也不相同,其中经过 2920 min 低温氧化后的煤样在相同的温度下析出  $\text{CO}_2$  的体积分数相对较高,这可能与煤经过氧化处理之后其中含氧官能团的增加有关。

600  $^\circ\text{C}$  前热值的变化如图 7 所示。

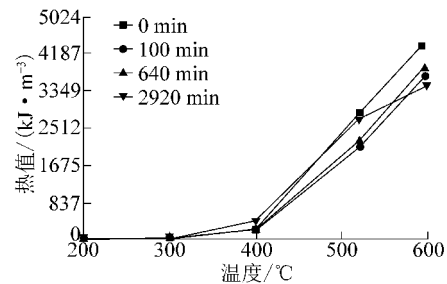


图 7 600  $^\circ\text{C}$  前热值的变化

由图 7 可以看出,随着热解温度的升高,在热解温度  $600\text{ }^\circ\text{C}$  之前,地下气化热解析出气体的热值增加。随着氧化时间的增加,600  $^\circ\text{C}$  热解温度下析出气体的热值有降低的趋势,这可能与低温氧化过程中的 H 元素被 O 元素取代使析出的热解气体中  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  体积分数有所降低,  $\text{CO}_2$  体积分数增加有关。所以低温氧化破粘过程中,随着氧化时间的增加,地下气化热解析出气体的热值在较高热解温度区域有下降的趋势,这对于整个煤气品质有不利影响。

### 3 结 论

(1) 随着低温氧化时间的增加,煤样在地下气化热解过程中,最大失重温度变化不大,最大失重速率降低,600  $^\circ\text{C}$  的剩余产物增加。

(2) 对于不同时间氧化的煤样在地下气化热解过程中气体产物的体积分数随着热解温度的增加而增加,热解气体产物中的  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  体积分数在热解温度为  $550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  时随着煤样低温氧化时间的增加,表现出均低于原煤的趋势,  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的体积分数并没有表现出规律性的变化。

(3) 随着低温氧化时间的增加,煤样地下气化过程中热解温度为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时,煤气的热值有降低的趋势。

参考文献:

[1] 埃利奥特. 煤利用化学(下册) [M]. 徐晓, 范辅弼, 高建辉译. 北京: 化学工业出版社, 1991.  
 [2] 张双全, 吴国光. 煤化学 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2004.  
 [3] 梁杰. 煤炭地下气化过程稳定性及控制技术 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2002.

(下转第 69 页)

- [4] Appleton T. J. ,Colder R. I. ,Kingman S. W. ,et al. Microwave technology for energy-efficient processing of waste [J]. *Applied Energy* 2005 81( 1) : 85-113.
- [5] Zahid Hussain ,Khalid Mohammed Khan ,Khadim Hussain. Microwave-metal interaction pyrolysis of polystyrene [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* ,2010 ,89 ( 1) : 39-43.
- [6] 薛华庆 ,李术元 ,齐永丽 ,等. 窑街油页岩热解动力学研究 [J]. *内蒙古石油化工* 2009( 2) : 98-100.
- [7] K. El harfi ,A. Mokhlisse ,M. B. Chanaa. Pyrolysis of Moroccan( Tarfaya) oil shales under microwave irradiation [J]. *Fuel* 2000 79( 7) : 733-742.
- [8] M. Ben Chanaa ,M. Lallemand ,A. Mokhlisse. Pyrolysis of Timahdit ,Morocco oil shales under microwave field [J]. *Fuel* ,1994 73( 10) : 1643-1649.
- [9] 王擎 桓现坤 刘洪鹏 ,等. 桦甸油页岩的微波干馏特性 [J]. *化工学报* 2008 59( 5) : 1288-1293.
- [10] 金钦汉. 微波化学 [M]. 北京: 科学出版社 ,1999: 13.
- [11] Hayashi J ,Mizuta H ,Kusakabe K ,et al. Flash Copyrolysis of Coal and Polyolefin [J]. *Energy and Fuels* ,1994 ,8 ( 6) : 1353-1359.

## Influence of microwave power on pyrolysis of oil shale

SHE Jian-mei ,SONG Yong-hui ,LAN Xin-zhe ,ZHAO Xi-cheng ,Fu Jian-ping

( *Shaanxi Province Metallurgical Engineering and Technology Research Centre ,School of Metallurgical Engineering ,Xi'an University of Architecture and Technology ,Xi'an 710055 ,China* )

**Abstract:** The pyrolysis of Gansu oil shale under the microwave irradiation was investigated. The warming feature of oil shale and the influence of microwave power on the yield and components of shale oil ,semi-coke ,pyrolysis gas were studied. The results show that the final temperature of oil shale is above 800 °C ,the components of pyrolysis gas are different under different microwave power ,the effective components (  $H_2 + CH_4 + CO$  ) is up to 55% at 480 W ,the yield of semi-coke decrease by increasing microwave power and oil shale yield increase at the beginning then decrease ,which is up to the maximum of 13. 5% at 480 W. While the yield of pyrolysis gas increase by increasing microwave power and accumulate to 10% at 480 W.

**Key words:** oil shale; microwave power; temperature rise feature; pyrolysis

( 上接第 30 页)

## Effect of low-temperature oxidation decaking on characteristic of underground coal gasification pyrolysis

JIAO Zi-yang ,LIU Li-li ,LI Dong-yang ,LIANG Jie

( *School of Chemical and Environmental Engineering ,China University of Mining and Technology( Beijing) Beijing 100083 ,China* )

**Abstract:** Underground gasification of caking bituminous coal may block the gasification channel ,so the gas flow distribution is disrupted ,it destroys the gasification reaction condition even ceases the reaction. Caking characteristic in pyrolysis process is performed well. The effect of oxidation decaking at low temperature on characteristics of underground coal gasification pyrolysis is studied. The results show that as oxidation time increasing ,the maximum weight loss rate decreases , $H_2$  and  $CH_4$  volume fraction ,heat value is lower than those of raw coal in some part range of the pyrolysis temperature. So this method makes the inertia of underground coal gasification pyrolysis increase.

**Key words:** underground coal gasification; low-temperature oxidation; dacaking; pyrolysis