

文章编号: 0253-2409(2013)03-0257-08

## CO<sub>2</sub> 对褐煤热解行为的影响

高松平<sup>1,2,3</sup>, 赵建涛<sup>1</sup>, 王志青<sup>1</sup>, 王建飞<sup>1,2</sup>, 房倚天<sup>1</sup>, 黄戒介<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 太原工业学院, 山西 太原 030008)

**摘要:** 利用热天平和快速升温固定床进行了 CO<sub>2</sub> 气氛下褐煤热解特性的研究, 考察了 CO<sub>2</sub> 对半焦的产率和气体产物分布的影响。通过对半焦的比表面积、孔结构、官能团和元素含量的分析, 确定了 CO<sub>2</sub> 对煤热解过程的影响机制。CO<sub>2</sub> 对新生半焦的气化反应破坏了含氢的半焦结构, 一方面, 促进了羟基、甲基、亚甲基等基团的断裂和苯环的开裂; 另一方面, 减弱 H 与其依附本体的结合, 增加了氢的流动性, 引发了更多的氢自由基生成。这些氢自由基与煤大分子断裂生成的碎片自由基结合生成更多的挥发分, 使半焦有较大的比表面积、孔容和开孔率。CO<sub>2</sub> 的引入促进了煤的热解和挥发分的生成, 增大了 H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等小分子烃类物质逸出, 降低了半焦的产率。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 气氛; 热解行为; 半焦性质

**中图分类号:** TQ530.2 **文献标识码:** A

## Effect of CO<sub>2</sub> on pyrolysis behaviors of lignite

GAO Song-ping<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Jian-tao<sup>1</sup>, WANG Zhi-qing<sup>1</sup>, WANG Jian-fei<sup>1,2</sup>, FANG Yi-tian<sup>1</sup>, HUANG Jie-jie<sup>1</sup>

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

**Abstract:** The pyrolysis of Huolinhe lignite under CO<sub>2</sub> atmosphere was carried out in a thermobalance and a fast heating-up fixed bed reactor. The distribution of gases, char yield and its property such as element, surface structure, FT-IR spectra were analyzed. By this, the effect of CO<sub>2</sub> on the pyrolysis behaviors was studied. The results show that CO<sub>2</sub> gasification of the nascent char, which destroys the hydrogen-containing char structure, not only promotes cracking of benzene ring and fracture of hydroxyl, methyl and methylene groups etc., but also weakens the interaction between H and char matrix and increases the H fluidity, leading to the increase in the generation of H radicals. These H radicals can combine with other free radical fragments generated from fracture of the coal macromolecules to produce more volatiles. This will produce the char with a high specific surface and high pore volume and porosity. The introduction of CO<sub>2</sub> promotes the coal pyrolysis and generation of volatile, resulting in decrease in char yield and increase in the evolution amount of H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and other small molecules hydrocarbons.

**Key words:** CO<sub>2</sub> atmosphere; pyrolysis behaviors; char property

煤气化技术是煤炭洁净利用和高效转化的重要途径之一, 由热解和气化两步构成。作为煤气化过程的第一步, 煤的热解过程对煤的气化过程会产生重要的影响, 例如热解制得的半焦活性影响煤气化的反应性, 热解产品气影响煤气总量、煤气组成和煤气的热值等。因此, 研究煤的热解过程, 特别是研究在煤气气氛下煤的热解机理对提高煤炭洁净利用和高效转化有重要的意义。在高温热解条件下, 反应气氛不仅可以与热解得到的新生半焦、挥发分发生作用, 而且反应气氛间也可能相互作用, 这些都导致

煤的热解过程变得复杂, 进而影响到热解产物的分布以及半焦的性质。因此, 反应气氛能显著地影响煤的热解过程。

关于 CO<sub>2</sub> 气氛下煤的热解, 前人已经作了一定研究。与惰性气氛相比, CO<sub>2</sub> 气氛下, 半焦产率下降、气体产率增加, 干馏气中 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的体积分数降低, CO 含量明显增加<sup>[1]</sup>。Duan 等<sup>[2]</sup>研究了烟煤在 CO<sub>2</sub> 气氛下热解, 得出热解温度 700 ~ 1 000 °C, CO<sub>2</sub> 气氛下挥发分产率比 N<sub>2</sub> 气氛下的高, 煤热解和 CO<sub>2</sub> 气化反应同时反生。Messenböck 等<sup>[3]</sup>研究

收稿日期: 2012-10-15; 修回日期: 2012-12-26。

基金项目: 国家自然科学基金(21106173); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA0705100); 中国科学院山西煤炭化学研究所青年人才基金(2011SQNRC01)。

联系作者: 房倚天, 研究员, Tel/Fax: 0351-2021137, E-mail: fyt@sxicc.ac.cn。

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>)。

了褐煤分别在 He、水蒸气和 CO<sub>2</sub> 气氛下快速热解,得出热解温度为 1 000 °C,煤热解和 CO<sub>2</sub> 的气化反应同时进行。Jamil 等<sup>[4]</sup>研究了维多利亚褐煤分别在 He 和 CO<sub>2</sub> 气氛下快速和慢速热解,得出在快速热解下,气氛改变没有影响焦油产率和组成,高于 600 °C 下 CO<sub>2</sub> 对新生半焦的气化反应和煤热解同时进行,气化反应速率强烈依赖于煤热解速率。与惰性气氛相比,CO<sub>2</sub> 气氛下半焦额外的失重是由于 CO<sub>2</sub> 对半焦的气化反应(CO<sub>2</sub>+C→2CO)引起<sup>[4~6]</sup>。而有关反应气氛 CO<sub>2</sub> 对煤热解过程的作用机理的报道很少。因此,本实验利用热天平和快速升温固

定床进行了 CO<sub>2</sub> 气氛下煤的热解研究,考察了 CO<sub>2</sub> 对半焦的产率和气体产物分布的影响,通过对半焦的表面性质、孔结构、官能团和元素含量的分析,确定了 CO<sub>2</sub> 对煤热解过程的影响机制。

## 1 实验部分

### 1.1 煤样的制备

原料煤选用霍林河(HLH)褐煤。首先将原料煤破碎、筛分,得到粒径分布为 80~100 目(154~180 μm)的煤样;然后,在 383 K 真空干燥 4 h 以除去水分,密封保存待用。煤样的工业分析和元素分析见表 1,灰分中的化学组成见表 2。

表 1 霍林河褐煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of HLH lignite sample

Proximate analysis w <sub>ad</sub> /%				Ultimate analysis w <sub>ad</sub> /%				
M	A	V	FC	C	H	O*	St	N
2.42	20.14	30.21	47.23	63.47	3.72	7.97	1.33	0.95

\* by difference

表 2 霍林河煤灰分的化学组成

Table 2 Chemical composition of HLH lignite ash

Content w/%									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
49.19	21.85	11.73	8.04	1.79	2.20	1.23	1.04	1.43	0.28

### 1.2 热重实验

利用 Setaram Setsys 热重仪进行了霍林河褐煤热重研究。热解条件如下,煤样 12 mg、气氛 N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>、常压、升温速率 10 °C/min、载气流量 100 mL/min、终温 1 000 °C。

### 1.3 实验装置

热解实验在快速加热固定床反应器上进行,实验装置示意图见图 1。该反应器由 φ 24×3 mm 不锈钢管、加热控制系统、气体流量控制系统和产物收集系统组成。实验时,先关闭球型阀 9,将盛有 1 g 煤样的石英篮子预先置于球型阀上部,然后打开截止阀 10、11 和 12,通入 N<sub>2</sub> 惰性载气 30 min,排除反应装置内空气,之后开始升温。当温度升到设定温度时,以 150 mL/min 流量通入反应气 30 min,关闭截止阀 10 和 12,打开球型阀 9,迅速将石英篮放入反应管恒温区。不冷凝气体通过放入冰水浴中的气袋收集。反应持续 8 min 后立即将盛有半焦的石英篮子从反应管中提出并于 N<sub>2</sub> 气氛下冷却至室温,称量保存进行分析。

实验温度为 550~1 000 °C,反应气氛为 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub> 的混合气,其中, N<sub>2</sub> 作为混合气中的平

衡气。

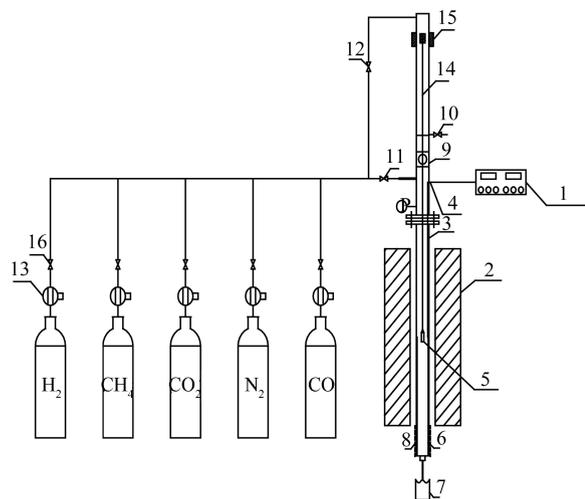


图 1 实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the pyrolysis apparatus

- 1: temperature controller; 2: furnace; 3: reactor; 4: thermocouples; 5: quartz hanging basket; 6: quartz tube; 7: air bag; 8: heater band; 9: spherical valve; 10, 11, 12, 16: valve; 13: mass flow controller; 14, 15: sample transporter

### 1.4 半焦的物理化学分析

利用 Micromeritics AutoPore IV9500Series 仪进

行了压汞实验,确定孔隙率、孔面积和孔体积分布;在 Micromeritics Tristar 3000 型全自动物理化学吸附分析仪上测得半焦的孔隙结构,得到温度 77.7 K 下 N<sub>2</sub> 吸附等温线,并根据 BET 方程计算出半焦颗粒的比表面积。利用 Vario-ELCUBE 元素分析仪进行了半焦中 C、H 和 O 元素的含量测试。

### 1.5 半焦红外分析测试

利用 Bruker-Tensor 27 红外光谱仪进行了半焦的红外测试。用 KBr 压片法:取半焦 1.5 mg、KBr 150 mg 在玛瑙研钵中充分混合并研磨,平均颗粒粒径为 2 μm 左右。将研磨好的混合物均匀放入模具之后,把模具放入压力机中,在 10<sup>4</sup> kg/cm<sup>2</sup> 的压力下压 5 min 制得均匀半透明 KBr 压片。

### 1.6 气体组成的分析与计算

两台日本岛津 GC-14C 型气相色谱仪用于对气体组分的分析。一台为不锈钢填充柱,填料为 TDX-01 炭分子筛,采用 TCD 检测器,分离检测气相产物中 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO 和 CH<sub>4</sub>。其操作条件为,柱温 70 °C、气化室温度 110 °C、检测器温度 120 °C;另外配有一台一根长 30 m、内径 0.32 mm 的 Rt-QPOT 毛细管柱和 FID 检测器,用于分离检测气相产物中的 C<sub>1-3</sub> 等轻质烃类。操作条件为,柱温 50 °C、气化室温度 150 °C、检测器温度 200 °C。两台色谱的检测结果用甲烷关联、计算出气袋中各气体组分的体积分数。用 N<sub>2</sub> 平衡计算热解气中各组分的体积分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CO<sub>2</sub> 气氛下煤的热解失重行为

图 2 为霍林河煤在 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气氛下的热失重曲线(TG)和失重速率曲线(DTG)。

热解温度低于 700 °C 时,CO<sub>2</sub> 气氛和 N<sub>2</sub> 气氛下失重行为基本一致。高于 700 °C,失重行为开始有差异,随热解温度的升高,CO<sub>2</sub> 气氛下煤的失重越来越大,而 N<sub>2</sub> 气氛下煤的失重逐渐趋于平稳。在 CO<sub>2</sub> 气氛下,在 700 ~ 1 000 °C,明显有个最大失重速率峰,失重速率峰温在 912 °C 附近,而在 N<sub>2</sub> 气氛下没有此峰。与 N<sub>2</sub> 气氛相比,在这个温度区间,CO<sub>2</sub> 气氛下半焦额外的失重是由于 CO<sub>2</sub> 对新生半焦的气化反应(CO<sub>2</sub>+C→2CO)引起的<sup>[4-6]</sup>。Jamil 等<sup>[4]</sup>认为,在 700 ~ 900 °C,新生半焦的 CO<sub>2</sub> 气化反应和煤热解同时进行,促进半焦失重增大。CO<sub>2</sub> 攻击热解产生的活性位发生气化反应,气化反应速率依赖于热解产生的活性位速率。

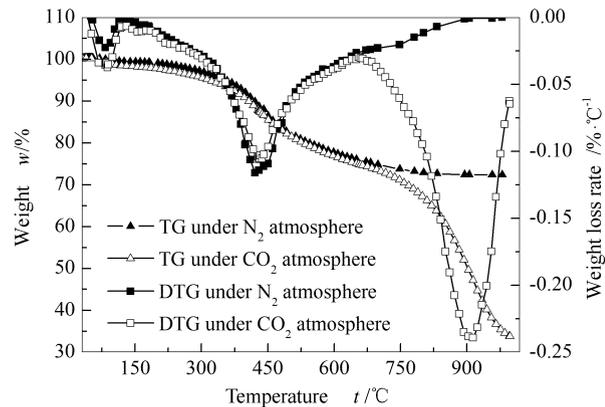


图 2 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气氛下煤样的 TG/DTG 曲线  
Figure 2 TG and DTG curves of coal under N<sub>2</sub> atmosphere and CO<sub>2</sub> atmosphere

### 2.2 CO<sub>2</sub> 对煤热解过程的影响机制

#### 2.2.1 半焦产率

图 3 为 50% CO<sub>2</sub> 和 50% N<sub>2</sub> 的混合气氛和 N<sub>2</sub> 气氛下半焦的产率。由图 3 可知,两种气氛下的半焦产率随着热解温度的升高而下降,这是由于 CO<sub>2</sub> 气化反应为吸热反应,温度越高反应性越强,导致热解过程半焦失重越来越大,而且半焦产率的差值在增大,说明 CO<sub>2</sub> 对热解过程产生了影响,这种变化趋势与上述的 CO<sub>2</sub> 气氛下煤的热重行为基本一致。

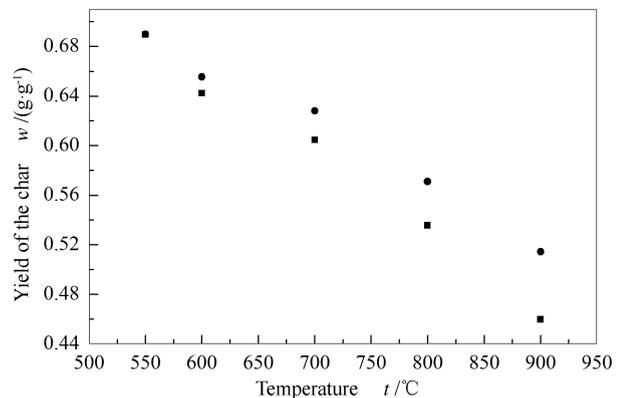


图 3 50% CO<sub>2</sub> 和 50% N<sub>2</sub> 的混合气氛和 N<sub>2</sub> 气氛下半焦的产率

Figure 3 Yield of the char under the mixture atmosphere 50% CO<sub>2</sub> and 50% N<sub>2</sub> atmosphere and pure N<sub>2</sub> atmosphere

■: mixture atmosphere 50% CO<sub>2</sub> and 50% N<sub>2</sub>;  
●: N<sub>2</sub> atmosphere

#### 2.2.2 CO<sub>2</sub> 对半焦性质的影响

##### 2.2.2.1 半焦结构中官能团的分析

800 °C 时,N<sub>2</sub> 气氛和 50% CO<sub>2</sub> 气氛下半焦红外光谱图见图 4。由图 4 可知,与 N<sub>2</sub> 气氛相比,50% CO<sub>2</sub> 气氛下,3 446 cm<sup>-1</sup> 是以缔合结构形式存在的羟基 O-H 伸缩振动峰,其吸收强度减小,这说明半焦

中羟基数量减少。2924 和 2855  $\text{cm}^{-1}$  分别为不对称和对称的  $-\text{CH}_2-$  的 C-H 伸缩振动吸收峰<sup>[7-9]</sup>, 2956  $\text{cm}^{-1}$  是不对称的 R- $\text{CH}_3$  的 C-H 吸收峰<sup>[8,9]</sup>, 吸收强度都在减小, 说明热解中  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2-$  处键断裂多。这表明,  $\text{CO}_2$  与半焦的气化作用促进了脂肪类结构和芳香甲基侧链的断裂。798 和 779  $\text{cm}^{-1}$  处

峰吸收强度大, 说明相比  $\text{N}_2$  气氛, 50%  $\text{CO}_2$  气氛下半焦中邻位二取代和三取代芳烃较多。综上所述,  $\text{CO}_2$  对半焦气化的同时, 促进了煤热解过程中羟基、甲基和亚甲基等基团的断裂, 促进了煤热解改变了煤的热解行为。

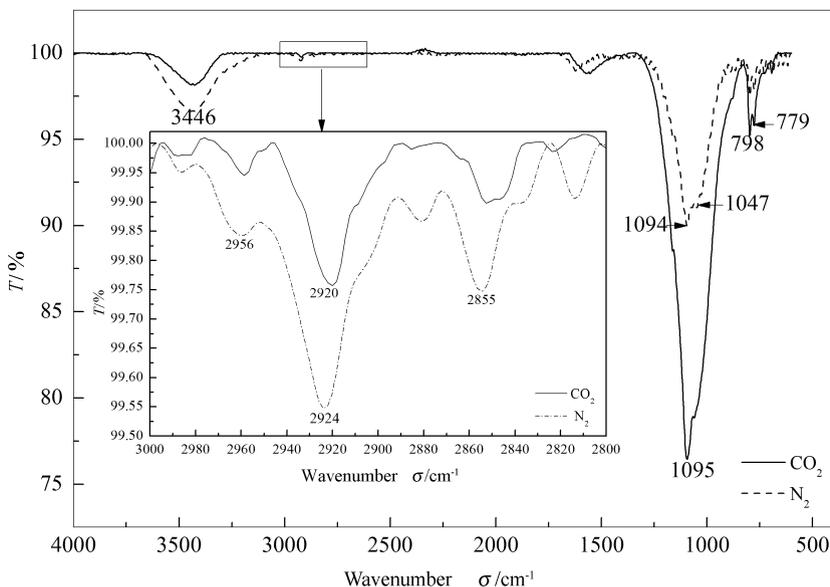


图4 50%  $\text{CO}_2$  和 50%  $\text{N}_2$  的混合气氛和  $\text{N}_2$  气氛下 800  $^{\circ}\text{C}$  时半焦的红外光谱图

Figure 4 FT-IR of the char under the mixture atmosphere of 50%  $\text{CO}_2$  and 50%  $\text{N}_2$  and pure  $\text{N}_2$  atmosphere at 800  $^{\circ}\text{C}$

图5 为不同热解温度下 50%  $\text{CO}_2$  和 50%  $\text{N}_2$  混合气氛下半焦的红外光谱图。

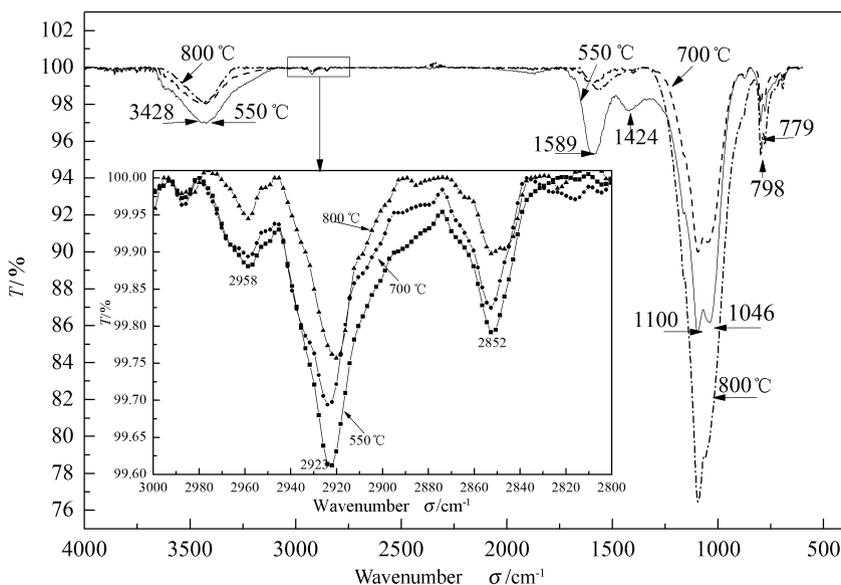


图5 50%  $\text{CO}_2$  和 50%  $\text{N}_2$  的混合气氛下不同热解温度下半焦的红外光谱图

Figure 5 FT-IR of the char under the mixture atmosphere of 50%  $\text{CO}_2$  and 50%  $\text{N}_2$  at the different pyrolytic temperature

由图5可知, 3428  $\text{cm}^{-1}$  处的 O-H 伸缩振动峰, 1589  $\text{cm}^{-1}$  处的芳香族中芳核的  $-\text{C}=\text{C}-$  伸缩振动峰,

2923 和 2852  $\text{cm}^{-1}$  的  $-\text{CH}_2-$  伸缩振动吸收峰, 2958 和 1424  $\text{cm}^{-1}$  的 R- $\text{CH}_3$  振动吸收峰, 其吸收强度均随

温度的升高而减弱。这说明随着温度的升高,半焦中以羟基、甲基、亚甲基等形式存在的基团和芳环结构在减少。

1 100 cm<sup>-1</sup>附近处是灰分中 Si-O 及脂肪族和环醚的 C-O 振动吸收峰<sup>[8]</sup>, 1 046 cm<sup>-1</sup> 是 Ar-O-C 和 Ar-O-Ar 中 C-O-C 振动吸收峰<sup>[9]</sup>。由图 5 还可知, 50% CO<sub>2</sub> 气氛下, 800 °C 时 1 046 cm<sup>-1</sup> 附近吸收峰明显减弱, 说明随着温度升高, Ar-O-C 和 Ar-O-Ar 醚键的断裂程度大; 而脂肪醚和脂肪环醚的醚键比芳香醚的醚键更容易断裂, 说明 800 °C 时半焦中醚键数量在减少, 1 100 cm<sup>-1</sup> 处由 C-O 振动吸收引起的峰应该较弱。而图 4 和图 5 却显示出较强的吸收, 这主要是由灰分中 Si-O 的振动引起的。霍林河煤灰分中 SiO<sub>2</sub> 含量较高(见表 2), 800 °C 下 CO<sub>2</sub> 对半焦的气化反应增强, 造成灰分在残余焦表面富集, 50% CO<sub>2</sub> 气氛下半焦中 Si 含量比 N<sub>2</sub> 气氛下的明显偏高, 50% CO<sub>2</sub> 气氛下 800 °C 时半焦中 Si 含量比 700 °C 时的明显偏高, 具体见图 6 ~ 图 8, 而在灰中 Si 以 Si-O 形式存在。这是造成 50% CO<sub>2</sub> 气氛下 800 °C 时所得半焦 1 100 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰较强的主要原因。

基<sup>[12]</sup>。热解过程中, 这些氢自由基会与煤大分子断裂生成的大量自由基碎片(包括甲基自由基)结合, 生成焦油、甲烷及其他小分子烃类。而在氢自由基缺失的情况下, 自由基碎片之间会结合、发生交联反应生成大分子半焦。因此, 煤热解过程 CO<sub>2</sub> 的引入促进了挥发分的生成, CO<sub>2</sub> 气化反应促进了煤热解的进行。

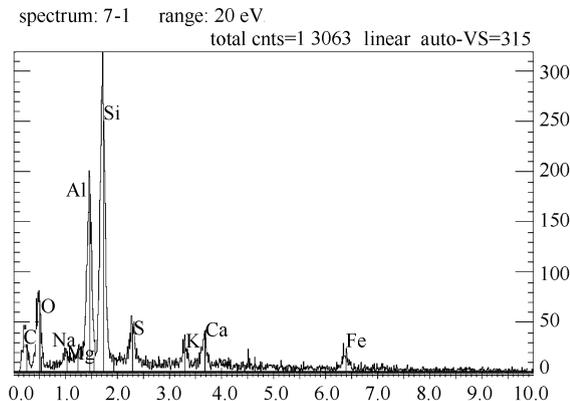


图 7 50% CO<sub>2</sub> 和 50% N<sub>2</sub> 的混合气氛下 800 °C 时半焦的 EDX 谱图

Figure 7 EDX of the char under the mixture atmosphere of 50% CO<sub>2</sub> and 50% N<sub>2</sub> at 800 °C

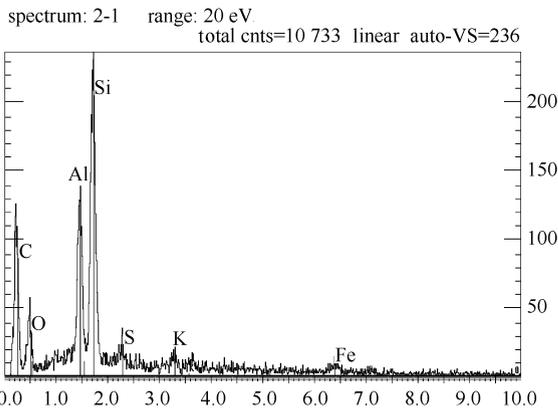


图 6 N<sub>2</sub> 气氛下 800 °C 时半焦的 EDX 谱图

Figure 6 EDX of the char under N<sub>2</sub> atmosphere at 800 °C

褐煤结构中活性或不稳定的部位主要是脂肪侧链和反应性杂原子如 O 等, 其作为活性中心<sup>[10]</sup>, 使得半焦中含 O 官能团和脂肪 H 比芳香 H 更容易脱落<sup>[11]</sup>。在热解中含 O 官能团分解脱落, 产生了活性位, CO<sub>2</sub> 化学吸附在新生半焦活性位上与含氢新生半焦的反应, 可以破坏含氢的半焦结构, 一方面, 促进了羟基、甲基、亚甲基等基团的脱落和芳环结构的开裂; 另一方面, 可以减弱 H 与其依附本体的结合, 增加了氢的流动性, 从而生成较多的氢自由

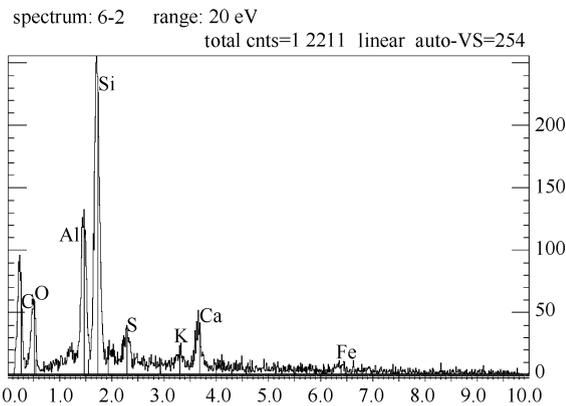


图 8 50% CO<sub>2</sub> 和 50% N<sub>2</sub> 的混合气氛下 700 °C 时半焦的 EDX 谱图

Figure 8 EDX of the char under the mixture atmosphere of 50% CO<sub>2</sub> and 50% N<sub>2</sub> at 700 °C

### 2.2.2.2 半焦的元素组成

比较 50% CO<sub>2</sub> 与 50% N<sub>2</sub> 的混合气氛和纯 N<sub>2</sub> 气氛下, 半焦中元素 H 和 C 的含量也可以发现, 50% CO<sub>2</sub> 气氛下半焦中的 H 和 C 含量均小于 N<sub>2</sub> 气氛下, 具体见表 3。这说明 50% CO<sub>2</sub> 气氛下半焦中更多 H 被转移到挥发分中, 进一步说明了 CO<sub>2</sub> 对氢自由基生成及对整个热解过程具有一定的促进作用。

表3 50% CO<sub>2</sub> 气氛和纯 N<sub>2</sub> 气氛下 1 g 煤热解制得半焦中 C 和 H 的质量分数

Table 3 Content of C and H of char obtained from 1 g coal pyrolysis under 50% CO<sub>2</sub> atmosphere and pure N<sub>2</sub> atmosphere

<i>t</i> / °C	N <sub>2</sub> atmosphere			50% CO <sub>2</sub> * atmosphere		
	550	700	800	550	700	800
C w/%	62.47	66.17	63.43	61.28	62.77	62.12
H w/%	2.64	2.05	1.51	2.52	1.79	1.37

\* : mixture atmosphere of 50% CO<sub>2</sub> and 50% N<sub>2</sub>

表4 700 °C 时 50% CO<sub>2</sub> 气氛和纯 N<sub>2</sub> 气氛下煤热解半焦的孔结构

Table 4 Pore structure parameters of the pyrolysis char under 50% CO<sub>2</sub> atmosphere and pure N<sub>2</sub> atmosphere at 700 °C

Atmosphere	Total intrusion volume <i>v</i> / (mL · g <sup>-1</sup> )	Total pore area <i>A</i> / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Porosity / %	Average pore diameter (4 <i>V</i> / <i>A</i> ) / μm	Median pore diameter (volume) <i>d</i> / μm
N <sub>2</sub>	0.56	6.15	45.11	0.36	6.58
50% CO <sub>2</sub>	0.76	9.28	53.97	0.33	5.31

表5 800 °C 时 50% CO<sub>2</sub> 气氛和纯 N<sub>2</sub> 气氛下煤热解半焦的孔结构

Table 5 Pore structure parameters of the pyrolysis char under 50% CO<sub>2</sub> atmosphere and pure N<sub>2</sub> atmosphere at 800 °C

Atmosphere	N <sub>2</sub>		50% CO <sub>2</sub>		
	Temperature <i>t</i> / °C	700	800	700	800
BET surface area <i>A</i> / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )		106.56	142.10	160.32	228.42
Average pore diameter <i>d</i> / nm		2.81	2.36	2.75	2.37
Micropore volume <i>v</i> / (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )		0.065	0.084	0.085	0.135

由表4和表5可知,热解温度700 °C时,50% CO<sub>2</sub> 气氛下半焦孔容、孔面积和孔隙率都比纯 N<sub>2</sub> 气氛下的高;800 °C时50% CO<sub>2</sub> 气氛下所得半焦比表面积明显大于纯 N<sub>2</sub> 气氛下的。这是由于 CO<sub>2</sub> 气氛下半焦产率减少,挥发分产率增大。更多挥发分逸出促使半焦具有较大的比表面积、高孔隙率和高孔容,同时,发达的孔隙结构,也有利于气化产物及时逸出和与气化剂 CO<sub>2</sub> 进入到孔道与活性位的充分接触、反应,从而促进气化反应进行。另外,随着热解温度升高,两种气氛下半焦的比表面积都在增大,且50% CO<sub>2</sub> 气氛下半焦的比表面积增大的程度要大,这是因为随温度升高,50% CO<sub>2</sub> 气氛下煤热解和气化程度都在增大。

因此,煤在 CO<sub>2</sub> 气氛下热解,一方面,CO<sub>2</sub> 对新生半焦的气化反应促进了羟基、甲基、亚甲基等基团键的断裂和 H 自由基生成,促进了煤热解的发生,降低了半焦产率,导致更多挥发分的生成逸出,使半焦具有较大的比表面积、高孔隙率和高孔容;另一方面,CO<sub>2</sub> 气化速率强烈依赖于引发活性位(即活性自由基)的煤热解速率<sup>[4]</sup>。

## 2.3 CO<sub>2</sub> 气氛对气体组分的影响

### 2.3.1 CO<sub>2</sub> 气氛对 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等小分子产率的影响

### 2.2.2.3 半焦的表面结构性质参数

热解过程挥发分的释放会造成半焦内部孔隙的发展<sup>[13]</sup>,如可以打开封闭的孔、创造新孔、扩大现有的孔,从而引起比表面积、孔径分布等孔结构参数的变化。为了考察 CO<sub>2</sub> 对孔结构参数的影响,对比分析热解终温为700和800 °C时两种气氛下所得半焦的孔隙结构参数变化,结果见表4和表5。

图9~图11为 CO<sub>2</sub> 气氛和 N<sub>2</sub> 气氛下热解气体组分的分布特点。

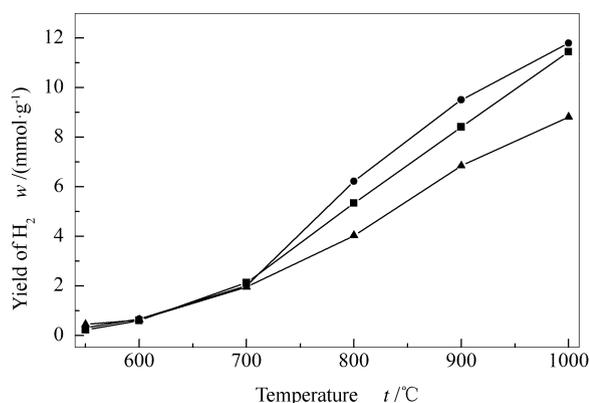


图9 N<sub>2</sub> 气氛和 CO<sub>2</sub> 气氛下热解温度对 H<sub>2</sub> 产率的影响  
Figure 9 Effects of pyrolytic temperature on H<sub>2</sub> yield under CO<sub>2</sub> atmosphere and N<sub>2</sub> atmosphere

■ : mixture atmosphere of 50% CO<sub>2</sub> and 50% N<sub>2</sub> ;  
● : mixture atmosphere of 20% CO<sub>2</sub> and 80% N<sub>2</sub> ;  
▲ : N<sub>2</sub> atmosphere

由图9可知,在两种气氛下,H<sub>2</sub> 逸出量均随温度的升高而增大,这与崔丽杰等<sup>[14]</sup>的研究结果一致。H<sub>2</sub> 的释放主要来自煤分子结构的缩聚反应和烃类的环化、芳构化及裂解反应,其产率随热解温度的升高不断增大。CO<sub>2</sub> 对新生半焦的气化反应破坏

含 H 的半焦结构而引发更多 H 自由基生成,同时, CO<sub>2</sub> 气氛下半焦具有高的比表面积和开孔率,促使 H<sub>2</sub> 逸出量较 N<sub>2</sub> 气氛下大。

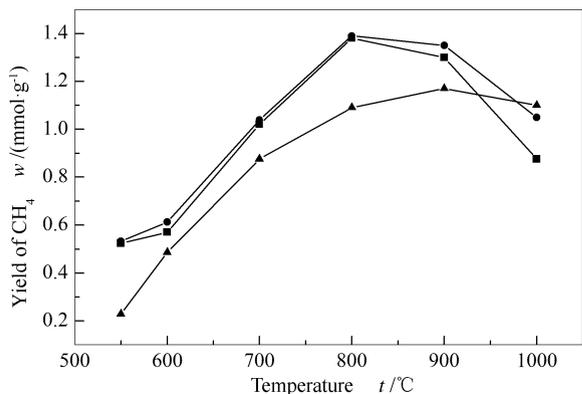


图 10 N<sub>2</sub> 气氛和 CO<sub>2</sub> 气氛下热解温度对 CH<sub>4</sub> 产率的影响

Figure 10 Effects of pyrolytic temperature on CH<sub>4</sub> yield under CO<sub>2</sub> atmosphere and N<sub>2</sub> atmosphere

- : mixture atmosphere of 50% CO<sub>2</sub> and 50% N<sub>2</sub> ;
- : mixture atmosphere of 20% CO<sub>2</sub> and 80% N<sub>2</sub> ;
- ▲ : N<sub>2</sub> atmosphere

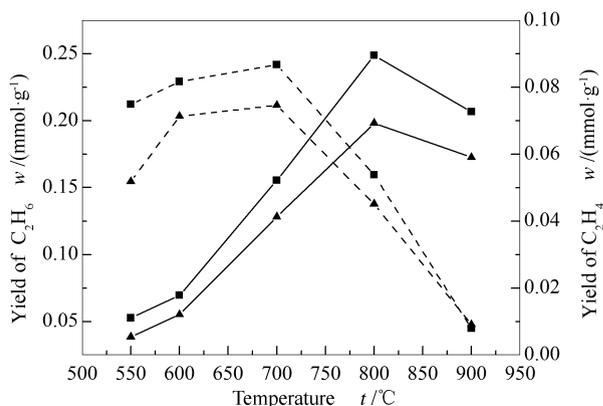


图 11 N<sub>2</sub> 气氛和 50% CO<sub>2</sub> 气氛下热解温度对 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 产率的影响

Figure 11 Effects of pyrolytic temperature on the yield of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> under CO<sub>2</sub> atmosphere and N<sub>2</sub> atmosphere

- : mixture atmosphere of 50% CO<sub>2</sub> and 50% N<sub>2</sub> ;
- ▲ : N<sub>2</sub> atmosphere ; — : C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ; ····· : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

由图 10 可知, CO<sub>2</sub> 气氛下, CH<sub>4</sub> 逸出量在 550 ~ 900 °C 高于纯 N<sub>2</sub> 气氛下的, 并随着热解温度的升高 CH<sub>4</sub> 逸出量增大, 而在接近 1 000 °C 时, 其逸出量低于 N<sub>2</sub> 气氛下的。Peter 等<sup>[15]</sup> 的研究表明, 甲烷主要是由煤大分子结构的降解、烷基基团的分解、半焦的缩聚、焦油的二次反应以及生成的自由基和挥发分的加氢反应生成, 随热解温度的提高, CH<sub>4</sub> 的产率增大。结合半焦的红外光谱图可以看出, 与 N<sub>2</sub> 气氛相比, CO<sub>2</sub> 促进了甲基和亚甲基键的断裂 (见图 4), 并随着热解温度的升高, 半焦中甲基和亚甲基

键断裂程度增大 (见图 5), 而 CO<sub>2</sub> 的气化反应促进脂肪结构断裂同时也促使更多 H 自由基生成。因此, CO<sub>2</sub> 有利于 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等小分子烃类物质的生成, 具体见图 10 和图 11。

热解温度为 1 000 °C 时, 甲烷逸出量较氮气气氛下的低。这主要是由于甲烷裂解是吸热反应, CO<sub>2</sub> 气氛下热解、气化的同时进行, 使半焦比 N<sub>2</sub> 气氛下的有较大的孔容、孔面积、孔隙率和比表面积, 促使 CH<sub>4</sub> 与新生活性半焦更容易充分接触, 新生活性半焦催化 CH<sub>4</sub> 裂解<sup>[16]</sup>, 导致 CH<sub>4</sub> 逸出量低于 N<sub>2</sub> 气氛下的。

### 2.3.2 CO<sub>2</sub> 气氛对 CO 产率的影响

图 12 为 N<sub>2</sub> 气氛和 CO<sub>2</sub> 气氛下热解温度对 CO 产率的影响。由图 12 可知, 在 N<sub>2</sub> 气氛下, CO 逸出量随热解温度的升高而增大。CO 主要由羰基和醚键的断裂分解生成, 羰基在 400 °C 时开始分解, 醚键的脱除一般在 700 °C 以上<sup>[17]</sup>。因此, 随热解温度的升高, CO 逸出量增大, 这与图 5 描述的随着热解温度升高, 半焦中醚键的断裂程度增大相一致。在 CO<sub>2</sub> 气氛中, 随着热解温度升高 CO 逸出量明显大于 N<sub>2</sub> 气氛下的, 这是由于 CO<sub>2</sub> 对新生半焦的气化 (C+CO<sub>2</sub>→2CO) 是吸热反应, 随着热解温度升高, 气化反应性增强造成的。

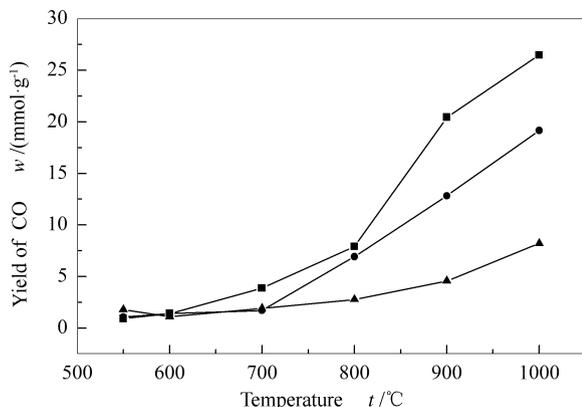


图 12 N<sub>2</sub> 气氛和 CO<sub>2</sub> 气氛下热解温度对 CO 产率的影响

Figure 12 Effects of pyrolytic temperature on CO yield under CO<sub>2</sub> atmosphere and N<sub>2</sub> atmosphere

- : mixture atmosphere of 50% CO<sub>2</sub> and 50% N<sub>2</sub> ;
- : mixture atmosphere of 20% CO<sub>2</sub> and 80% N<sub>2</sub> ;
- ▲ : N<sub>2</sub> atmosphere

## 3 结论

CO<sub>2</sub> 的引入促进羟基、甲基、亚甲基等脱落和芳环结构的开裂, 促进了煤热解过程的发生。CO<sub>2</sub> 对半焦的气化反应, 导致半焦有较大的比表面积、开孔率和孔容, 促进了挥发分逸出, 增大了 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO

的逸出量,降低了半焦产率。

## 参考文献

- [1] 王鹏, 文芳, 步学朋, 刘玉华, 边文, 邓一英. 煤热解特性研究[J]. 煤炭转化, 2005, **28**(1): 8-13.  
(WANG Peng, WEN Fang, BU Xue-peng, LIU Yu-hua, BIAN Wen, DENG Yi-ying. Study on the pyrolysis characteristics of coal[J]. Coal Conversion, 2005, **28**(1): 8-13.)
- [2] DUAN L, ZHAO C, ZHOU W, QU C, CHEN X. Investigation on coal pyrolysis in CO<sub>2</sub> atmosphere [J]. Energy Fuels, 2009, **23**(7): 3826-3830.
- [3] MESSENBÖCK R C, DUGWELL D R, KANDIYOTI R. Coal gasification in CO<sub>2</sub> and steam: Development of a steam injection facility for high-pressure wire-mesh reactors[J]. Energy Fuels, 1999, **13**(1): 122-129.
- [4] JAMIL K, HAYASHI J I, LI C Z. Pyrolysis of a Victorian brown coal and gasification of nascent char in CO<sub>2</sub> atmosphere in a wire-mesh reactor[J]. Fuel, 2004, **83**(7/8): 833-843.
- [5] NAREDI P, PISUPATI S. Effect of CO<sub>2</sub> during coal pyrolysis and char burnout in oxy-coal combustion[J]. Energy Fuels, 2011, **25**(6): 2454-2459.
- [6] MESSENBÖCK R, DUGWELL D R, KANDIYOTI R. CO<sub>2</sub> and steam gasification in a high-pressure wire-mesh reactor: The reactivity of Daw Mill coal and combustion reactivity of its chars[J]. Fuel, 1999, **78**(7): 781-793.
- [7] 石金明, 向军, 张军营, 赵清森, 胡松, 孙路石, 苏胜. 兖州煤热演化过程中表面官能团结构研究[J]. 燃烧科学与技术, 2010, **16**(3): 247-251.  
(SHI Jin-ming, XIANG Jun, ZHANG Jun-ying, ZHAO Qing-sen, HU Song, SUN Lu-shi, SHU Sheng. Surface functional groups structure during Yanzhou coal thermal maturity[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2010, **16**(3): 247-251.)
- [8] 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): 362-363.  
(FENG Jie, LI Wen-ying, XIE Ke-chang. Research on coal structure using FT-IR[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, **31**(5): 362-363.)
- [9] 张妮. 不同变质程度煤热解生成甲烷特征及反应机制[D]. 太原: 太原理工大学, 2004.  
(ZHANG Ni. Reaction mechanisms and characteristics of methane generation during pyrolysis of different rank coals[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004.)
- [10] MISIRLIO ĞLU Z, CANEL M, SINA Ğ A. Hydrogasification of chars under high pressures[J]. Energy Convers Manage, 2007, **48**(1): 52-58.
- [11] LEE C W, JENKINS R G, SCHOBET H H. Mechanisms and kinetics of rapid, elevated pressure pyrolysis of Illinois No. 6 bituminous coal [J]. Energy Fuels, 1991, **5**(4): 547-555.
- [12] CHANG L, XIE Z, XIE K-C, PRATT K C, HAYASHI J-I, CHIBA T, LI C-Z. Formation of NO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass: Part VI effects of gas atmosphere on the formation of NH<sub>3</sub> and HCN[J]. Fuel, 2003, **82**(10): 1159-1166.
- [13] 丘纪华. 煤粉在热分解过程中表面积和孔隙结构的变化 [J]. 燃料化学学报, 1994, **22**(3): 316-320.  
(QIU Ji-hua. Variation of surface area and pore structure of pulverized coal during pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1994, **22**(3): 316-320.)
- [14] 崔丽杰, 姚建中, 林伟刚, 张峥. 喷动-载流床中温度对霍林河褐煤快速热解产物的影响[J]. 现代化工, 2003, **23**(10): 28-32.  
(CUI Li-jie, YAO Jian-zhong, LIN Wei-gang, ZHANG Zheng. Effect of temperature on products of flash pyrolysis of lignite in a spouted-entrained bed[J]. Modern Chemical Industry, 2003, **23**(10): 28-32.)
- [15] PETER J J, TROMP F K, JACOB A M. Characterization of coal pyrolysis by means of differential scanning calorimeters; 2 Quantitative heat effects in a H<sub>2</sub> and in a CO<sub>2</sub> atmosphere[J]. Fuel Process Technol, 1989, **23**(1): 63-74.
- [16] 白宗庆, 陈皓侃, 李文, 李保庆. 热重-质谱联用研究焦炭在甲烷气氛下的热行为[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(4): 426-430.  
(BAI Zong-qing, CHEN Hao-kan, LI Wen, LI Bao-qing. Study on the thermal performance of metallurgical coke under methane by TG-MS [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(4): 426-430.)
- [17] 朱学栋, 朱子杉, 唐黎华, 张成芳. 煤的热解研究: I 气氛和温度对热解的影响[J]. 华东理工大学学报, 1998, **24**(1): 37-41.  
(ZHU Xue-dong, ZHU Zi-shan, TANG Li-hua, ZHANG Cheng-fang. Fundamental study on the pyrolysis of coals: I Effect of atmosphere and temperature on pyrolysis[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1998, **24**(1): 37-41.)