

# CO<sub>2</sub>气氛对烟煤热解过程的影响

段伦博, 赵长遂, 周骛, 屈成锐, 李英杰, 陈晓平

(东南大学能源与环境学院, 江苏省 南京市 210096)

## Effect of CO<sub>2</sub> Atmosphere on the Pyrolysis Process of Bituminous Coal

DUAN Lun-bo, ZHAO Chang-sui, ZHOU Wu, QU Cheng-rui, LI Ying-jie, CHEN Xiao-ping

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

**ABSTRACT:** The pyrolysis characteristics of Xuzhou bituminous coal under Ar/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmospheres were studied by thermo gravimetric (TG)-Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique. Effects of end temperature and heating rate on the weight loss and gas releasing characteristics of coal under CO<sub>2</sub> atmosphere were analyzed. Results show that effects of CO<sub>2</sub> on the pyrolysis characteristics take place mainly in the high temperature zone, acting as the inhibition of carbonate in coal from decomposing and the gasification of char. When the end temperature is 900 °C, the releasing yield of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> under CO<sub>2</sub> atmosphere are lower than those under Ar and N<sub>2</sub> atmospheres while the CO yield is much higher. As the end temperature increases from 700 °C to 1000 °C, the yields of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> increase a little while the CO yield increases a lot under CO<sub>2</sub> atmosphere. As the heating rate increases from 10 °C/min to 70 °C/min, the yields of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CO under CO<sub>2</sub> atmosphere all decrease.

**KEY WORDS:** coal; pyrolysis; thermo gravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy; CO<sub>2</sub> atmosphere; gas releasing

**摘要:** 采用热重-傅里叶红外联用的方法研究徐州烟煤在Ar、N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>气氛下的热解特性, 考察CO<sub>2</sub>气氛下反应终温和升温速率对其失重和气体析出特性的影响。结果表明, CO<sub>2</sub>气氛对煤热解的影响主要在高温区, 表现为对煤中碳酸盐分解的抑制作用和对煤焦的气化作用。反应终温 900 °C 时, CO<sub>2</sub>气氛下CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>的析出量较Ar和N<sub>2</sub>气氛下小, 而CO析出量较大。CO<sub>2</sub>气氛下反应终温由 700 °C 上升到 1 000 °C, CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>的析出量略有升高, CO析出量显著升高; 升温速率提高, CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>和CO析出量降低。

**关键词:** 煤; 热解; 热重-傅里叶红外光谱; CO<sub>2</sub>气氛; 气体析出

**基金项目:** 国家重点基础研究发展规划项目(2006CB705806); 东南大学优秀博士学位论文基金资助项目。

Project Subsidized by the Special Funds for Major State Basic Research Projects of China(2006CB705806).

## 0 引言

用CO<sub>2</sub>取代N<sub>2</sub>进行燃烧的O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃烧技术因其技术经济优势已经成为最具竞争力的燃煤CO<sub>2</sub>减排技术之一, 其燃烧特性和SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>等污染物排放特性已引起学术界和技术界的广泛关注<sup>[1-10]</sup>。CO<sub>2</sub>取代N<sub>2</sub>进行燃烧对煤燃烧过程的影响一般表现在3个方面: 1) CO<sub>2</sub>的热物性与N<sub>2</sub>不同, CO<sub>2</sub>相对N<sub>2</sub>具有更高的摩尔比热容、更大的气体密度和更高的气体发射率; 2) CO<sub>2</sub>会与煤焦发生气化反应, 这一反应直接影响到煤焦的结构与反应性; 3) CO<sub>2</sub>还是煤热解的产物, CO<sub>2</sub>的存在会影响煤的热解过程。对煤在O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下燃烧的研究已经相当普遍, 但针对CO<sub>2</sub>对煤热解过程影响的研究还较少见。热重红外联用技术因可实现固态反应物失重和气态产物生成的在线测量, 具有快速、连续检测的优点, 被广泛应用于热解、气化和燃烧领域<sup>[11-13]</sup>。本文采用热重-傅里叶红外(thermo gravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy, TG-FTIR)联用技术考察了徐州烟煤在CO<sub>2</sub>气氛下程序升温过程中的失重特性和气态产物释放特性, 以从本质上了解CO<sub>2</sub>对煤热解过程的影响。

## 1 试验及样品

采用TG-FTIR联用的方法, 将热重分析仪的出口与傅里叶变换红外光谱仪用一根加热的聚四氟乙烯管连接, 试验过程中煤热解的气体产物由载气携带进入红外进行实时监测。试验所用热重分析仪为SETARAM TGA92 型常压热重-差热分析仪。仪器温度范围: 室温~1 600 °C, 温度精度±2 °C, 升温速率范围: 0.01~99.99 °C/min。炉内气氛为Ar、N<sub>2</sub>或CO<sub>2</sub>(气体纯度大于 99.999%), 总气量为 80 mL/min, 升温速

率分别为 10、30、50 和 70 °C/min, 反应终温分别为 700、800、900 和 1 000 °C。样品为徐州烟煤, 质量约为 10 mg, 粒径小于 0.10 mm, 其元素分析及工业分析见表 1。所用仪器为 BRUKER VECTOR22 型傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>, 扫描方式为双面双向。

表 1 试样元素分析及工业分析  
Tab. 1 Ultimate and proximate analysis of Xuzhou bituminous coal

样品	元素分析/%					工业分析/%			
	C <sub>ad</sub>	H <sub>ad</sub>	O <sub>ad</sub>	N <sub>ad</sub>	S <sub>ad</sub>	M <sub>ad</sub>	A <sub>ad</sub>	V <sub>ad</sub>	FC <sub>ad</sub>
烟煤	58.97	3.65	7.30	0.67	1.76	2.10	25.55	25.02	47.33

## 2 结果与分析

### 2.1 烟煤热解的微分热重分析

煤的热解通常分为 3 个阶段, 第 1 阶段为干燥脱气阶段, 这一阶段主要是水分和吸附气体的释放; 第 2 阶段为解聚和分解反应阶段, 此阶段生成和排出大量的煤气和焦油, 煤气的主要成分是 CH<sub>4</sub> 等气态烃和 CO<sub>2</sub>、CO 等; 第 3 阶段为 600~1 000 °C 的缩聚反应阶段, 这一阶段半焦变成焦炭, 析出以 H<sub>2</sub> 为主要成分的大量煤气。徐州烟煤在不同气氛下热解的微分热物(DTG)曲线如图 1 所示, 热解气氛为 Ar、N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>, 升温速率为 30 °C/min, 终温为 900 °C。

如图 1 所示, 在 0~200 °C 范围为干燥脱气阶段, CO<sub>2</sub>气氛下烟煤的失重峰大于 N<sub>2</sub>气氛和 Ar 气氛, 这可能是样品对各气体的吸附量不同以及 CO<sub>2</sub>的摩尔质量较大造成的。在 480 °C 左右的失重峰为解聚和分解反应的失重峰, 在这一阶段烟煤在各个气氛下的失重峰基本重叠, 说明 CO<sub>2</sub>对此阶段烟煤的热解没有本质的影响。在 760 °C 左右, 烟煤在 N<sub>2</sub>和 Ar 气氛下有一个明显的失重峰, 且由后面的红外分析可知其主要释放气体为 CO<sub>2</sub>, 而缩聚反应主

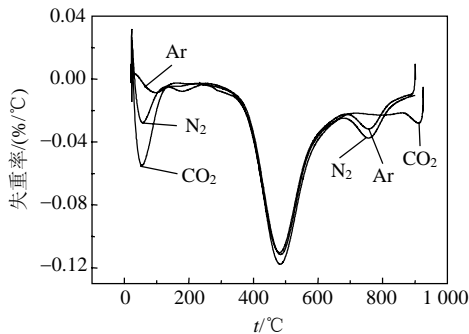
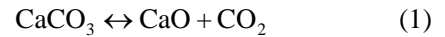
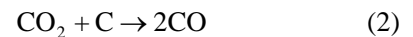


图 1 不同气氛下烟煤热解的 DTG 曲线  
Fig. 1 DTG curves of coal pyrolysis in different atmospheres

要析出以 H<sub>2</sub> 为主的轻质气体, 因此该失重峰不应该为缩聚反应的失重峰, 而是煤中矿物质分解产生的失重峰<sup>[14]</sup>; CO<sub>2</sub>气氛下没有这个失重峰, 说明 CO<sub>2</sub>对烟煤中的矿物质, 主要是碳酸盐的分解有一定的抑制作用, 以煤样中主要的碳酸盐方解石为例, 其方程式如下:



温度升至 860 °C 以上, Ar 和 N<sub>2</sub>气氛将不再出现失重峰, 而 CO<sub>2</sub>气氛又出现一个失重峰, 这个失重峰主要是 CO<sub>2</sub>跟煤焦的气化反应造成的, 方程式如下:



CO<sub>2</sub>气氛下、升温速率 30 °C/min 时, 不同反应终温 CO<sub>2</sub>气氛下烟煤的 DTG 曲线如图 2 所示。在 860 °C 以下, 除反应结束阶段外, 4 个不同反应终温的 DTG 曲线完全重合; 860 °C 以上, DTG 曲线又出现一个失重峰, 反应终温越高, 这一失重峰越大, 说明 860 °C 以上 CO<sub>2</sub>对煤焦的气化作用已非常明显, 且温度越高, 这一作用越大。CO<sub>2</sub>气氛下终温 900 °C 时, 不同升温速率烟煤的 DTG 曲线如图 3 所示, 随着升温速率的提高, DTG 曲线的最大失重峰对应温度增大, 最大失重峰峰值减小, 这与惰性

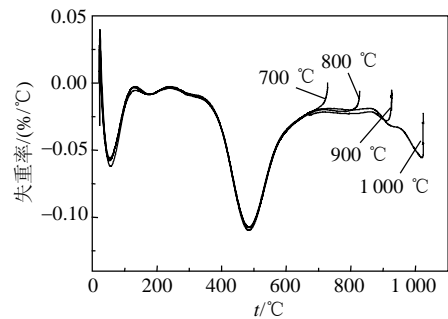


图 2 CO<sub>2</sub>气氛下不同反应终温烟煤热解 DTG 曲线  
Fig. 2 DTG curves of coal pyrolysis in CO<sub>2</sub> atmospheres at different end temperature

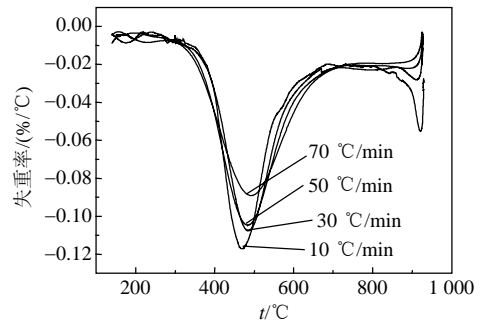


图 3 CO<sub>2</sub>气氛下不同升温速率烟煤热解 DTG 曲线  
Fig. 3 DTG curves of coal pyrolysis in CO<sub>2</sub> atmospheres at different heating rate

气氛下的研究结果相似<sup>[15-16]</sup>。在高升温速率下,由于热量从试样颗粒外部传到颗粒内部的时间延迟,因此,同温度下其失重速率较小,且失重峰对应的温度较高。

## 2.2 烟煤热解的傅里叶红外分析

### 2.2.1 480 与 760 °C 时不同气氛下的红外曲线

升温速率 30 °C/min、480 °C 时不同气氛下的红外曲线如图 4 所示。其中 CO<sub>2</sub> 气氛下 CO<sub>2</sub> 的吸收峰已经消去了作为载气的 CO<sub>2</sub> 吸收峰的影响。在此温度时,各气氛下徐州烟煤热解的主要含碳气体产物有 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CO, 其中 CH<sub>4</sub> 的吸光度最大。CH<sub>4</sub> 主要是煤中含有甲基官能团的脂肪链和芳香侧链的断裂生成的。此阶段气氛对气体产物的影响不明显,这与不同气氛下 DTG 曲线在此温度下

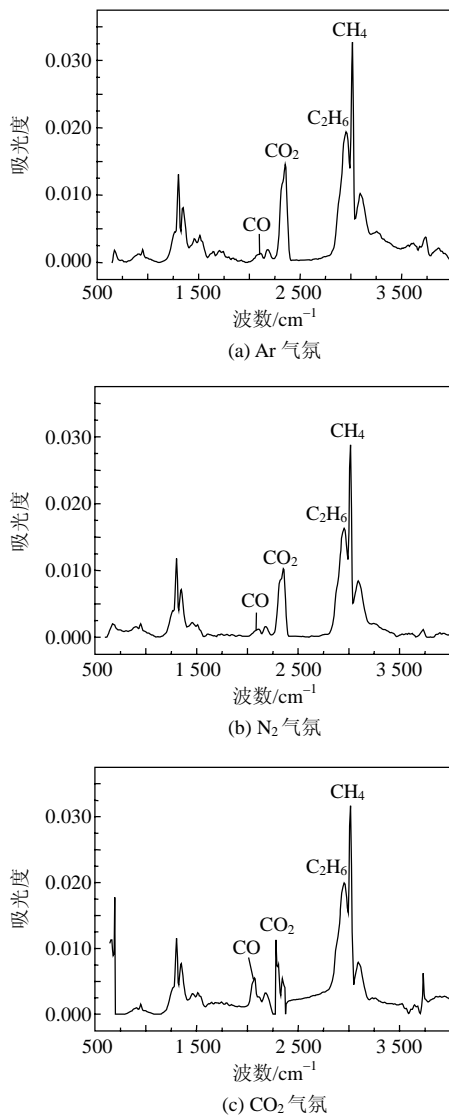


图 4 480 °C 时不同气氛下的红外曲线  
Fig. 4 Infrared spectroscopy profiles at 480 °C in different atmospheres

的重合相吻合。

升温速率 30 °C/min、760 °C 时不同气氛下的红外曲线如图 5 所示,此阶段的主要析出气体为 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CO, 其中 CO<sub>2</sub> 的吸收峰峰值最大。在煤热解过程中, CO<sub>2</sub> 的析出可分为几个阶段,首先是羧基分解生成 CO<sub>2</sub>; 随着温度的升高,含氧羰基官能团裂解生成 CO 和 CO<sub>2</sub>; 温度高于 500 °C 以上,含氧杂环开环裂解生成 CO<sub>2</sub>; 而温度高于 700 °C 以上,煤中的碳酸盐则会分解生成 CO<sub>2</sub>。760 °C 时, Ar 和 N<sub>2</sub> 气氛下的红外曲线基本一致,而 CO<sub>2</sub> 气氛下的红外曲线则差异较大。与 Ar 气氛和 N<sub>2</sub> 气氛相比, CO<sub>2</sub> 气氛下高 CO<sub>2</sub> 分压抑制了煤中碳酸盐的分解<sup>[14]</sup>,使其失重峰较小;而 CO 的吸收峰较高,说明 CO 析出速率较快,此温度下 CO<sub>2</sub> 对煤焦气化反

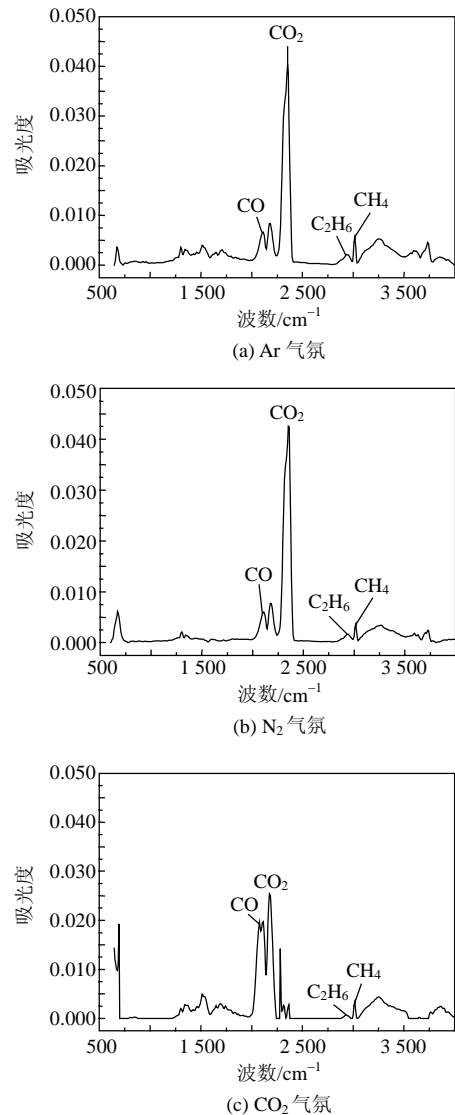


图 5 760 °C 时不同气氛下的红外曲线  
Fig. 5 Infrared spectroscopy profiles at 760 °C in different atmospheres

应已经开始。

### 2.2.2 480 °C时不同升温速率的红外曲线

480 °C时不同升温速率烟煤在CO<sub>2</sub>气氛下热解的红外曲线如图 6 所示。随着升温速率的提高，此温度下煤的含碳热解产物CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、CO和CO<sub>2</sub>的吸光度明显上升，说明提高升温速率会增大CO<sub>2</sub>气氛下煤热解产物的析出速率，这一结论与煤在N<sub>2</sub>气氛下的热解一致<sup>[16]</sup>。

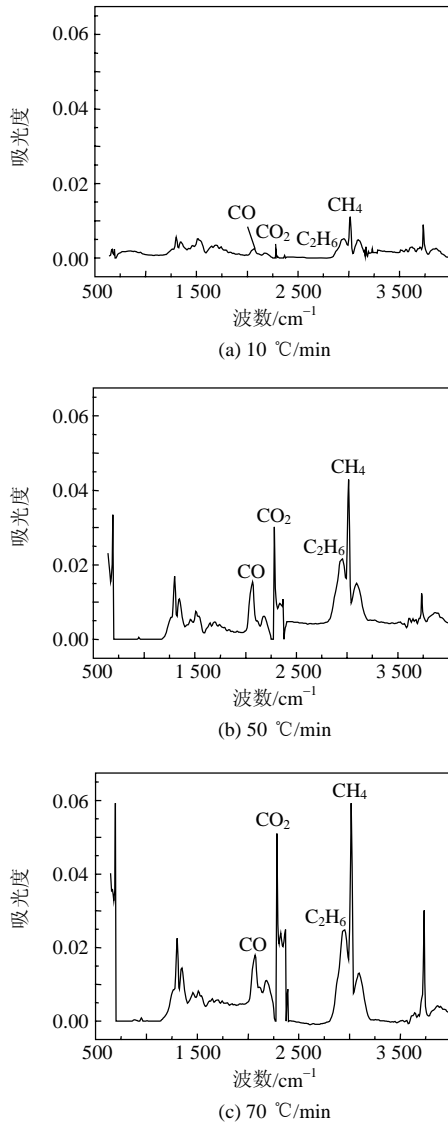


图 6 480 °C时不同升温速率CO<sub>2</sub>气氛下的红外曲线  
Fig. 6 Infrared spectroscopy profiles in CO<sub>2</sub> atmospheres at different heating rates

### 2.3 烟煤热解气体产物析出量分析

根据Lambert-Beer定律，将单一气体的吸光度对时间积分可以用来表征此过程中该气体的析出量<sup>[17-18]</sup>，将本试验各工况下CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>和CO的吸光度随析出时间积分来考察其析出量。升温速率

30 °C/min、反应终温 900 °C时不同气氛下各气体的析出量如图 7 所示。煤在CO<sub>2</sub>气氛下热解，CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>的析出量较Ar和N<sub>2</sub>气氛下的析出量小，这是由于挥发分在CO<sub>2</sub>气氛下的传播速率低造成的<sup>[6]</sup>。煤在CO<sub>2</sub>气氛下热解，CO的析出量较在Ar和N<sub>2</sub>气氛下CO的析出量显著增加。在Ar和N<sub>2</sub>下煤热解生成的CO主要来自于煤中羰基裂解和环氧杂环的开环裂解，而CO<sub>2</sub>气氛下的CO还大量来自于高温区CO<sub>2</sub>对煤焦的气化。CO<sub>2</sub>气氛下CO析出量是Ar气氛下CO析出量的 2.70 倍，是N<sub>2</sub>气氛下CO析出量的 3.60 倍。CO<sub>2</sub>气氛下、升温速率 30 °C/min时，不同反应终温烟煤热解各气体产物的析出量如图 8 所示。

温度由 700 °C 上升到 1 000 °C，各反应产物生成量均增大。1000 °C时，CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>的析出量分别为 700 °C时析出量的 1.51 倍和 1.26 倍，而CO的析出量则为 700 °C时的 7.95 倍，说明随着温度的提高，煤的热解程度加深，而CO<sub>2</sub>与煤焦气化反应速率则大幅提高。CO<sub>2</sub>气氛下、反应终温 900 °C时，不同升温速率下烟煤热解各反应产物的析出量如图 9 所示。随着升温速率的提高，颗粒内部的温度梯度增大带来的热滞后效应使得CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>和CO的析出量均降低，这与前人的研究结果一致<sup>[15-16]</sup>。

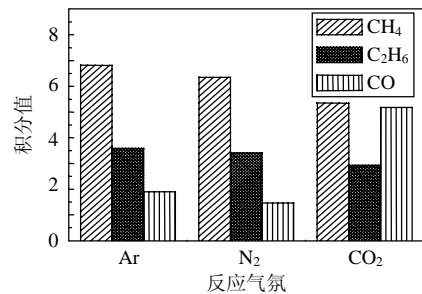


图 7 不同气氛下各气体的析出量  
Fig. 7 Gas yields in different atmospheres

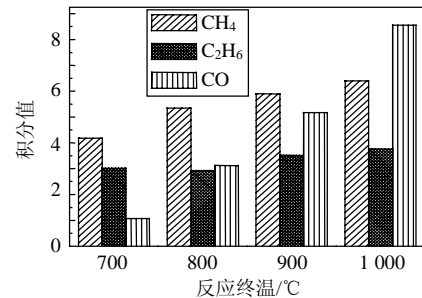


图 8 CO<sub>2</sub>气氛不同反应终温各气体的析出量  
Fig. 8 Gas yields in CO<sub>2</sub> atmosphere at different end temperatures

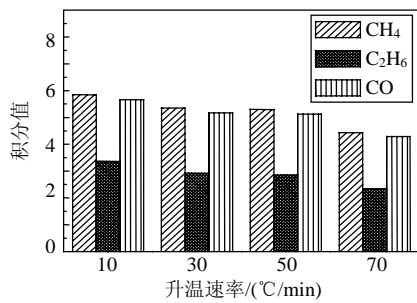


图9 不同升温速率下各气体的析出量  
Fig. 9 Gas yields in CO<sub>2</sub> atmosphere at different heating rates

### 3 结论

1) 徐州烟煤在N<sub>2</sub>和Ar气氛中的热解失重非常相似, CO<sub>2</sub>气氛对煤热解的影响主要在高温区, 主要表现为抑制煤中碳酸盐的分解和对煤焦的气化。

2) 480 °C时, 不同气氛烟煤的热解产物基本相似; 760 °C时, CO<sub>2</sub>气氛下CO<sub>2</sub>析出速率较Ar和N<sub>2</sub>气氛下慢, CO析出速率较Ar和N<sub>2</sub>气氛下快, 证明了此时气化反应的存在。

3) 相同温度和升温速率, CO<sub>2</sub>气氛下CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>的析出量较Ar和N<sub>2</sub>气氛下析出量小, 而CO析出量较其他2种气氛下大。

4) CO<sub>2</sub>气氛下, 反应终温由700 °C上升到1000 °C, CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>的析出量略有升高, CO析出量显著升高; 升温速率由10 °C/min上升到70 °C/min, CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>和CO析出量均降低。

### 参考文献

- [1] Buhre B J P, Elliott L K, Sheng C D, et al. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2005, 31(4): 283-307.
- [2] Tan Y W, Croiset E, Douglas M A, et al. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas[J]. Fuel, 2006, 85(4): 507-512.
- [3] Czakiert T, Bis Z, Muskala W, et al. Fuel conversion from oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(6): 531-538.
- [4] Hu Y Q, Kobayashi N, Hasatani M. The reduction of recycled-NO<sub>x</sub> in coal combustion with O<sub>2</sub>/recycled flue gas under low recycling ratio[J]. Fuel, 2001, 80(13): 1851-1855.
- [5] 段伦博, 赵长遂, 李英杰, 等. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下烟煤燃烧过程中S的析出特性[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(35): 9-13.  
Duan Lunbo, Zhao Changsui, Li Yingjie, et al. Investigation on sulfur release from bituminous coal combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(35): 9-13(in Chinese).
- [6] Molina A, Shaddix C. Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal

combustion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31(2): 1905-1912.

- [7] 李庆钊, 赵长遂. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛煤粉燃烧特性试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 39-43.  
Li Qingzhao, Zhao Changsui. Investigation on characteristics of pulverized coal combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(35): 39-43 (in Chinese).
- [8] 李庆钊, 赵长遂, 武卫芳, 等. 高浓度CO<sub>2</sub>气氛下煤粉的燃烧及其孔隙特性[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(32): 35-41.  
Li Qingzhao, Zhao Changsui, Wu Weifang, et al. Pulverized coal combustion under high CO<sub>2</sub> environment and its porosity characteristics[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(32): 35-41(in Chinese).
- [9] Klas A, Filip J. Flame and radiation characteristics of gas-fired O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion[J]. Fuel, 2007, 86(5-6): 656-668.
- [10] Hu Y, Naito S, Kobayashi N, et al. CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases [J]. Fuel, 2000, 79(15): 1925-1932.
- [11] Yang J B, Cai N S. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(6): 650-654.
- [12] Li J, Wang Z Y, Yang X, et al. Evaluate the pyrolysis pathway of glycine and glycyglycine by TG-FTIR[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 80(1): 247-253.
- [13] Basilakis R, Carangelo R M. TG-FTIR study of biomass pyrolysis [J]. Fuel, 2000, 80(12): 1765-1786.
- [14] Charland J P, Macphee J A, Giroux L, et al. Application of TG-FTIR to the determination of oxygen content of coals[J]. Fuel Process Technology, 2003, 81(3): 211-221.
- [15] 魏砾宏, 李润东, 李爱民, 等. 煤粉热解特性实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(26): 53-58.  
Wei Lihong, Li Rundong, Li Aimin, et al. Thermogravimetric analysis on the pyrolysis characteristics of pulverized coal [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(26): 53-58(in Chinese).
- [16] Yang H P, Yan R, Chin T, et al. Thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis[J]. Energy Fuels, 2004, 18(6): 1814-1821.
- [17] Eigenmann F, Maciejewski M, Baiker A. Quantitative calibration of spectroscopic signals in combined TG-FTIR system[J]. Thermochimica Acta, 2006, 440(1): 81-92.
- [18] Zhu H M, Jiang X G, Yan J H, et al. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(1): 1-9.



段伦博

收稿日期: 2008-06-16.

作者简介:

段伦博(1982—), 男, 博士研究生, 主要从事洁净煤燃烧、污染物控制及CO<sub>2</sub>减排方面的研究, aduanbozi@163.com;

赵长遂(1945—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事洁净煤燃烧及燃煤大气污染物防治方面的研究, cszhao@seu.edu.cn.

(责任编辑 车德竞)