

# 煤炭地下气化过程中半焦孔隙结构的变化规律\*

李文军<sup>1)</sup> 罗娟娟<sup>2)</sup> 梁新星<sup>3)</sup> 梁杰<sup>4)</sup> 王伟<sup>5)</sup>

**摘 要** 在煤炭地下气化过程中,热解反应生成的半焦孔隙结构性质是影响气化过程的重要因素。对大雁褐煤、协庄烟煤、昔阳无烟煤及其热解半焦的比表面积、孔容积和孔径进行了测定,总结出了不同煤种、不同热解温度和不同热解气氛下半焦孔隙结构变化的规律。结果表明,半焦的表面结构特性受热解温度和热解气氛双方面的影响,改变热解终温或气氛,孔径分布特征变化幅度不大。

**关键词** 煤炭地下气化,半焦,比表面积,孔容积

**中图分类号** TD841

## 0 引 言

煤炭地下气化(UCG)是将煤炭在地下通过与通入的气化剂发生化学反应,直接将固体煤转化成煤气的过程。<sup>[1]</sup>与传统的采煤方式相比,煤炭地下气化在煤气生产成本、提高资源利用效率等方面具有一定的优势<sup>[2]</sup>,尤其适合于我国明令限制开采的高硫、高灰等劣质煤和各类废弃矿井中遗留煤柱等,它不仅可回收宝贵的资源,而且可创造较明显的经济效益。但是,从目前我国地下气化发展的现状看,还存在着较为普遍的技术问题,如煤气产量和质量不稳定,缺乏对地下气化过程的有效检测和控制手段等。煤炭地下气化过程中,煤的转化要经过干燥、热解以及半焦气化三个阶段,其中热解过程尤为重要,它关系到产品煤气的组成和质量<sup>[3]</sup>,同时,热解形成半焦孔隙结构等特性也直接影响后续的气化过程。<sup>[4]</sup>半焦的孔结构反映了半焦一个重要的物理特性,包括一定孔结构下的孔隙率以及多孔介质独特的比表面积,孔隙率和比表面积有一定的联系。<sup>[5]</sup>本文主要是对选取的三个不同煤化程度的煤样及典型条件下热解半焦样品的比表面积、孔容积及孔径分布进行测试,研究它们的变化规律,对深入了解煤炭地下气化中的热解过程有重要的意义。

## 1 测定方法

为了研究煤和半焦的比表面积随煤种和热处理条件等变化的规律,对大雁褐煤(DY coal)、协庄烟

煤(XZ coal)和昔阳无烟煤(XY coal)三个原煤样及热解实验后的典型半焦样品进行了比表面积、孔容积和孔径分布的测定。

大雁和协庄两个煤样及半焦的比表面积测定均采用经典的 BET 法,由于使用不同的吸附气体和在不同的温度下测定所得的结果往往具有很大的差异性,因此确定一种适宜的测定条件是有必要的。在对比现有各类比表面积测定方法和初步预测拟测定样品特性后,选定了液氮吸附。由于煤的复杂性,协庄煤样及部分焦样的液氮测定结果出现了负值,原因是这些样品均不属于多微孔物质范围,不适合采用低温物理吸附容量法测定,即不能采用液氮吸附法测定。为了保证数据的完整性,后对这些煤样及焦样采用压汞法进行了优化。

BET 法测定在 ZXF-06 型自动吸附仪上进行。该仪器采用低温物理吸附容量法,以 BET 多分子层低温物理吸附为理论基础,定量注入吸附质。根据压力平衡的变化测定样品的吸附量,然后用 BET 方程计算比表面积,用 DH 法计算孔径分布。

压汞法测定在 9310 型压汞仪上完成,其工作原理是:采用加压使汞进入固体中,进入固体孔中的孔体积增量所需的能量等于外力所做的功,即等于处于相同热力学条件下的汞-固界面下的表面自由能。采用圆柱孔模型,根据压力与电容的变化关系计算孔体积及比表面积,依据华西堡方程计算孔径分布。

昔阳煤和半焦样品的测定是在美国康塔公司的 NOVA4200e 比表面及孔隙度分析仪上进行,该仪

\* 国家自然科学基金资助项目(50574096)和山东省“泰山学者”专项经费资助项目(ts20070733)。

1) 博士生;2) 硕士生,中国矿业大学,100083 北京;3) 工程师,新奥气化采煤有限公司,065001 河北廊坊;4) 教授、博士生导师,新汶矿业集团有限责任公司,271233 山东泰安;5) 工程师,中石化胜利油田东辛采油厂,257049 山东东营

收稿日期:2008-09-23;修回日期:2008-12-17

器采用低温物理吸附容量法,以 BET 多分子层低温物理吸附为理论基础,定量注入吸附质.根据压力平衡的变化测定样品的吸附量,然后用 BET 方程计算比表面积,用 BJH 法计算孔径分布.

2 结果与讨论

2.1 煤化程度对半焦孔隙结构的影响

煤样的煤化程度不同,煤样的比表面积、孔容积和孔径分布等孔隙结构特征也不同.一般随煤变质程度的加深,煤的比表面积变化成“凹”型,即两头(褐煤和无烟煤)大,中间(中等变质程度的烟煤)小,这反映了煤化过程中煤分子空间结构的变化.煤化程度低的煤,在煤分子结构层面的边缘连接着各种官能团,并有不同的官能团形成交联结构,因此空间结构显得疏松,有比较大的内表面积;随着煤化程度加深,官能团减少,煤的结构逐渐趋向紧密,在碳含量约 82%附近比表面积出现最低值;煤变质程度继续加深,结构单元芳香性增加,分子排列趋向规则化,由于定向结构的形成,比表面积出现增大的趋势.

就煤的总孔容积而言,主要由煤的孔径分布特征决定,而孔径分布与煤变质程度关系极大.碳含量小于 75%的煤,其粗孔(直径>20 nm)占优势;碳含量在 75%~85%的煤,其微孔(直径<2 nm)和过渡孔(直径 2 nm~20 nm)占优势;而碳含量在 85%以上的煤,其孔主要由微孔构成.

三个煤样原煤比表面积和孔容积测定结果的对见表 1.由表 1 可以看到,在用 ZXF-06 型氮气

表 1 煤样比表面及孔容积的测定结果

Sample	PV <sup>1)</sup> /(mL·g <sup>-1</sup> )	SSA <sup>2)</sup> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Analysis method
DY coal	0.05	12.3	N <sub>2</sub> adsorption
XZ coal	0.08	11.2	Mercury porosimetry
XZ coal	0.03	-50.35	N <sub>2</sub> adsorption
XY coal	0.032 43	0.62	LTAVM <sup>3)</sup>

1) Pore volume; 2) Specific surface area; 3) Low-temperature adsorption volumetric method.

吸附仪测定协庄原煤时,比表面积出现了负值,这是因为该样品不属于多微孔物质范围,不适合采用低温物理吸附容量法测定,即不能采用吸附仪测定,而应适用测量大孔径的压汞仪测定,一般压汞法测定孔径范围为 10 nm 以上的孔.

从测定结果看,三个煤样的比表面积相差较大,孔容积相近.因为是在不同仪器上取得的测定结果,

因而测定结果之间的可比性较差.但可以定性地说,昔阳煤样的比表面积和孔容积要比大雁煤样和协庄煤样的都小,大雁煤样和协庄煤样之间还有待进一步的比较.三个煤样的孔径分布见表 2.

表 2 煤样的孔径分布

Table 2 Bore diameter distribution of coal			
Sample	Distribution of bore diameter/%*		
DY coal	R<5 nm	5 nm~20 nm	R>20 nm
	62.8	33.6	3.5
XZ coal	R<15 nm	15 nm~200 nm	R>200 nm
	35	14	51
XY coal	R<2 nm	2 nm~20 nm	R>20 nm
	14.21	77.74	8.05

\* Percent of volume.

由表 2 可知,三个煤样的孔径分布特征相差较大.昔阳煤样过渡孔比例占大部分,协庄煤样的孔隙主要是大孔,大雁煤样则小孔多一些.

2.2 热解温度对半焦孔隙结构的影响

在气化过程中,一般参与气化反应的固相是半焦而非原煤,故研究半焦的孔隙结构特征具有更直接的理论意义.影响半焦孔隙结构特征的因素很多,如煤变质程度、煤岩组成、煤中矿物质种类与含量和煤的热处理条件等.

大雁褐煤在 N<sub>2</sub> 气氛下,不同热解终温半焦比表面积和孔容积曲线见图 1,昔阳无烟煤在 H<sub>2</sub>O(g) 气氛下,不同热解终温半焦比表面积和孔容积曲线见图 2.由图 1 可以看出,在惰性气氛中,大

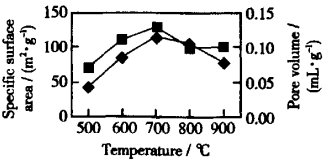


图 1 不同热解终温大雁半焦比表面积和孔容积  
Fig. 1 Specific surface area and pore volume of DY semi-coke at different temperature

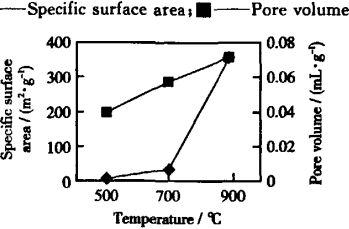


图 2 不同热解终温昔阳半焦比表面积和孔容积  
Fig. 2 Specific surface area and pore volume of XY semi-coke at different temperature

雁半焦的比表面积和孔容积随热解温度的升高是先增后降,转折点出现在 700 ℃;而在活性气氛  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  条件下,昔阳半焦的比表面积和孔容积随热解温度的升高是持续增加,并且增加幅度随温度升高而加大。

煤在惰性气氛中热解成焦时,挥发分逸出对煤产生两种作用:一方面使原有的孔道增大或产生新的孔隙使孔隙结构更丰富;另一方面又由于热收缩造成微孔闭塞,或由于交联键的破坏和晶体的有序化而使部分孔隙结构损失。对大雁半焦,700 ℃前主要是第一方面的作用导致比表面积和孔容积增大,700 ℃后主要发生半焦的缩聚反应,即热缩聚作用使微孔闭塞,半焦的比表面积和孔容积减小。

煤在活性气氛( $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ )中“热解”(气化)成焦时,气-固两相反应随热解温度升高逐渐显著,相应的半焦孔隙结构也随碳转化率的增加而变得发达,即比表面积和孔容积迅速增加。

大雁褐煤在  $\text{N}_2$  气氛下,不同热解终温半焦孔径分布曲线见图 3。由图 3 可以看出,随热解温度的

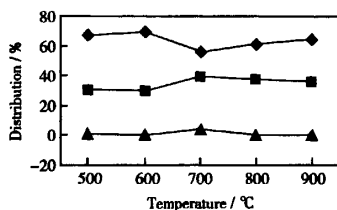


图 3 不同热解终温大雁半焦孔径分布

Fig. 3 Distribution of bore diameter of DY semi-coke at different temperature

◆— $R < 5 \text{ nm}$ ; ■— $5 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ ; ▲— $R > 20 \text{ nm}$

变化,不同孔径的孔占总孔容积的比例关系变化不大。对大雁半焦,小于 20 nm 以下的孔占绝大部分。

### 2.3 热解气氛对半焦孔隙结构的影响

热解终温为 900 ℃时,昔阳无烟煤在不同热解气氛下半焦比表面积和孔容积曲线见图 4。由图 4 可以明显看出,在  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  三种热解气

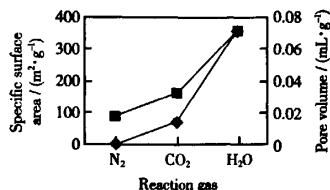


图 4 不同热解气氛昔阳半焦比表面和孔容积

Fig. 4 Specific surface area and pore volume of XY semi-coke at different reaction gas

◆—Specific surface area; ■—Pore volume

氛条件下,半焦的比表面积和孔容积是依次增大的,尤其是比表面积,在  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  气氛条件下相对  $\text{N}_2$  气氛下增加了近 500 倍。

热解终温为 900 ℃,昔阳无烟煤在不同热解气氛下半焦孔径分布曲线见图 5。由图 5 可以看到,对

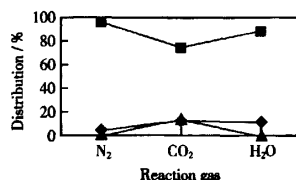


图 5 不同热解气氛昔阳半焦孔径分布

Fig. 5 Distribution of bore diameter at different of XY semi-coke reaction gas

◆— $R < 2 \text{ nm}$ ; ■— $2 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ ; ▲— $R > 20 \text{ nm}$

热解终温为 900 ℃的昔阳半焦,三个气氛条件下的半焦孔隙均是直径在 2 nm~20 nm 的过渡孔占绝对比例。同时,随热解在  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  三种气氛条件下变化时,孔径分布特征变化幅度不大。

和惰性气氛条件相比,在活性气氛下“热解”,半焦的孔径变化更加复杂,除发生半焦本身的热解反应外,还有复杂的气化反应。孔隙结构变化,如孔径分布、孔容积、比表面积以及半焦的基碳转化率和反应速率之间均有一定的相关性,这些指标在达到某个基碳转化率时,会出现最高值,然后随基碳的进一步消耗而下降。

## 3 结 论

1) 从煤种角度看,昔阳无烟煤的比表面积和孔容积较大雁褐煤和协庄烟煤都要小;三个煤样孔径分布特征差别明显,昔阳无烟煤过渡孔比例占大部分,协庄烟煤的孔隙主要是大孔,大雁褐煤则小孔多一些。

2) 半焦的表面结构特性受热解温度和热解气氛双方面的影响。在惰性气氛下,半焦的比表面积和孔容积随热解温度的升高是先增后降,而在活性热解气氛条件下,半焦的比表面积和孔容积随热解温度的升高是持续增加,并且增加幅度随温度升高加大。同一热解终温条件下,和惰性气氛下相比,活性气氛下“热解”半焦的表面结构变化更加复杂,比表面积和孔容积呈增大趋势。

3) 改变热解终温或气氛,孔径分布特征变化幅度不大,微孔、过渡孔和大孔占总孔的比例没有发生根本性变化。

## 参 考 文 献

- [1] 李耀娟,田玉璋,于在平. 煤炭地下气化[M]. 沈阳:东北工学院出版社,1981;1-10.
- [2] 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.
- [3] 彭丰城,梁新星,李玉兰等. 煤炭地下气化过程中煤层热解 DAE 模型的研究[J]. 煤炭转化,2007,30(2):28-30.
- [4] 程秀秀,黄瀛华,任德庆. 煤焦的孔隙结构及其与气化的关系[J]. 燃料化学学报,1987,15(3):261-267.
- [5] 周 玮,吴国江,邓 剑等. 焦炭颗粒气化表面积变化结构因子的研究[J]. 煤炭转化,2008,31(1):33-37.

## RULE OF POROUS STRUCTURE OF SEMI-COKE IN THE UNDERGROUND COAL GASIFICATION

Li Wenjun Luo Juanjuan Liang Xinxing\* Liang Jie\*\* and Wang Wei\*\*\*

(China University of Mining and Technology, 100083 Beijing; \* Xinda CGM Investment Company Limited, 065001 Langfang, Hebei; \*\* Xinwen Coal Mining Group Corporation Limited, 271233 Taian, Shandong; \*\*\* Dongxin Oil Recovery Plant, SINOPEC Shengli Oil Field Company, 257049 Dongying, Shandong)

**ABSTRACT** In the process of underground coal gasification, the pore structures of semi-coke are the impact of the important factors. In this paper, the specific surface area, pore volume and aperture of Dayan brown coal, Xiezhuang bituminous coal and Xiyang anthracite were determined, the author have summed up the various laws of the pore structures of semi-coke at various temperatures and in the reactive atmosphere. The results showed that the pore structures of semi-coke were influenced by the temperature and the atmosphere. Changed the end of the temperature and the atmosphere, the aperture had not changed distinctly.

**KEY WORDS** underground coal gasification, semi-coke, specific surface area, pore volume