

# 褐煤在高温快速热裂解条件下析出产物的实验研究

段玉龙<sup>1,2</sup>, 肖会强<sup>3</sup>, 杨守国<sup>1,2</sup>, 李向东<sup>1,2</sup>, 梁军<sup>1,2</sup>

(1. 瓦斯灾害监控与应急技术国家重点实验室, 重庆 400037; 2. 中煤科工集团重庆研究院 瓦斯防灭火分院, 重庆 400039;  
3. 龙煤集团鹤岗分公司 兴安煤矿, 黑龙江 鹤岗 154100)

**摘要:**通过瓦斯爆炸情形下褐煤的快速热裂解实验,研究了褐煤煤层发生煤矿瓦斯爆炸后褐煤发生次生火灾的机理。基于对褐煤的工业分析和元素分析,应用能够满足瓦斯爆炸特征的居里点快速热裂解仪,对褐煤进行了热作用持续时间分别为1,2,5,10 s,热作用温度588~1 313 K的快速热裂解实验。对析出气体的最低助燃氧浓度和燃烧浓度极限进行了分析。瓦斯爆炸情形下褐煤热裂解会产生包括CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>~C<sub>5</sub>系列, CO, CO<sub>2</sub>在内的气体,以及焦炭、焦油。除焦炭产量随温度和时间呈减少趋势外,所有气体和焦油的产量均随温度的升高和热作用时间的延长而增加。析出气体中CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>的比例较大,其余烯烃类气体比例很小。析出的混合气体在一定条件下会发生火灾。

**关键词:**瓦斯爆炸;火焰波;褐煤;快速热裂解

中图分类号:TQ530.2

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2012)02-0062-06

## Experiment Study on Products from Lignite under High Temperature Fast Pyrolysis

DUAN Yulong<sup>1,2</sup>, XIAO Huiqiang<sup>3</sup>, YANG Shouguo<sup>1,2</sup>, LI Xiangdong<sup>1,2</sup>, LIANG Jun<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Gas Disaster Detecting, Preventing and Emergency Controlling, Chongqing 400037, China;  
2. Gas Fire Research Branch, Chongqing Research Institute, China Coal Science and Research Institute, Chongqing 400039, China;  
3. Xing'an Coalmine, Hegang Filial, Longmei Group, Hegang, Heilongjiang 154100, China)

**Abstract:** The fast pyrolysis experiment of lignite in the circumstances of methane explosion was carried out so as to study the mechanism of fire disaster of lignite induced by flame of methane explosions. Based on proximate and elemental analyses of lignite, the fast pyrolysis experiment of lignite was carried out with heat holding time 1, 2, 5, 10 s, and heating temperature from 588—1 313 K. The minimum oxygen concentration for gas combustion and the limit of ignition concentration of gas from lignite were studied. The results showed that the lignite pyrolysis could produce lots of products including CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, and tar, jar. All products increased with the increases of temperature and extending time of pyrolysis except for char. The outputs of CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> were much more larger than olefin gas and the gas mixture could be fired under certain conditions.

**Key words:** methane explosion; flame wave; lignite; fast pyrolysis

瓦斯爆炸是煤矿的重大灾害事故,首次瓦斯爆炸引发的二次火灾可能会诱发再次、甚至多次瓦斯爆炸等次生性、继发扩大性灾害事故,导致更为巨大的损失。因此,瓦斯爆炸诱发次生火灾的机理研究对于防治该类灾害具有十分重要的意义。本研究选取褐煤作为研究对象,通过对瓦斯爆炸热环境的分析,应用能够满足瓦斯爆炸热环境特性的快速热裂解仪器对褐煤开展了某个温度区间、一定热作用时间下的快速热裂解实验。

收稿日期:2011-06-22

基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAK04B01);重庆市自然科学基金项目(cstc2011jjA0959)

作者简介:段玉龙(1982—),男,重庆垫江人,助理研究员,博士,主要从事矿井瓦斯防治方面的研究。

E-mail: dylnhz@126.com

并对褐煤析出气体的最低助燃氧浓度和燃烧浓度极限进行了分析<sup>[1-3]</sup>。

### 1 实验介绍

实验采用居里点快速热裂解仪对褐煤进行了不同热作用持续时间、不同温度的快速热裂解实验,并结合气相色谱仪(gas chromatograph,GC)进行了产物分析<sup>[4-6]</sup>。居里点裂解仪是一种高频感应加热裂解器,用铁磁性材料作加热元件,将它置于高频电场中,利用电磁感应对其加热,随着温度的升高,其磁渗透性不断降低,达到居里点温度时,载样材料的磁渗透性突然消失,立即从铁磁质变成顺磁质,电磁感应消失,温度稳定在居里点温度。当切断高频电源后温度下降,铁磁性随即恢复。通过选择不同的载样材料控制裂解温度,不同的铁磁质的居里点温度不同,如纯铁的居里点温度是 1 043 K,镍的居里点温度是 631 K。通过选择不同的合金材料,居里点温度可以控制在 433~1 313 K,通过调节铁磁质合金的组成就可获得所需温度的加热元件。居里点裂解的优点包括:①放在内部磁场中的磁性载样材料可以瞬间被加热到居里点温度;②由于载样材料的特定性,加热温度的精确性得到保证;③样品被裂解后直接进入 GC 毛细管,避免了过程污染,保证了极低的死体积;④吸附管高温气化系统避免了分析物残留组分的污染;⑤不仅可以对高聚物进行裂解实验,还可以进行热解吸附实验。

图 1 是不同的金属箔片所对应的居里点温度,需要根据实验中的热环境温度有针对性地选取相应的金属箔片。热裂解实验温度取 588,673,773,923,1 023,1 173,1 313 K 七个点,升温速率为 5 000 K/s。取 10.0 mg(±0.5 mg)褐煤颗粒,初始温度为 293 K,样品平均粒径为 0.1~1.0 mm 的不规则体,热裂解时间分别取 1,2,5,10 s;分析对象包括 CH<sub>4</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>,C<sub>4</sub>~C<sub>5</sub>,CO,CO<sub>2</sub> 等气体,以及焦炭、焦油的生成量。实验前进行了样品的工业分析、元素分析(表 1),实验系统如图 2 所示<sup>[7]</sup>。

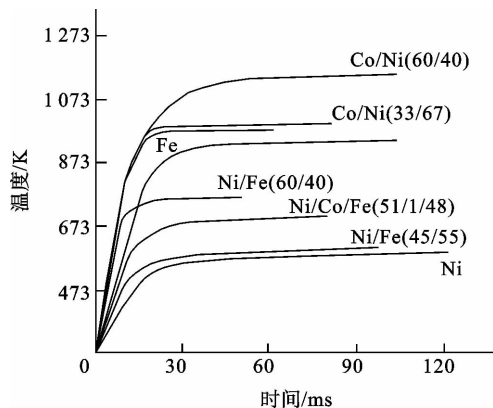


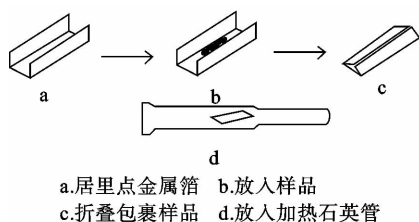
图 1 居里点热裂解仪的升温原理图

Fig. 1 The heating schematic of curie point

表 1 所选取褐煤的元素分析、工业分析表

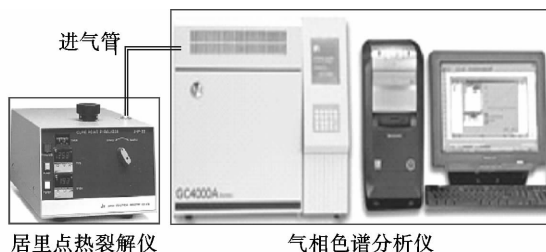
Tab. 1 The elements and industry analysis

of lignite			wt%				
工业分析			元素分析				
挥发份	灰分	固定碳	C	H	N	O	S
45.74	12.59	41.67	74.61	5.98	1.63	17.81	1.22



a.居里点金属箔 b.放入样品  
c.折叠包裹样品 d.放入加热石英管

(a)样品制备示意图



(b)实验系统

图 2 快速热裂解实验系统图

Fig. 2 The fast pyrolysis experiment system

样品的制备过程如图 2(a)所示。首先根据实验需要选取相应的热解金属箔片;然后将已经粉碎好的不同粒径的褐煤颗粒放进箔片;对装有褐煤样品的箔片进行折叠和压实;最后将处理好的载有样品的金属箔片放入石英管。实验系统如图 2(b),具体的实验步骤如下:样品制备好以后,连接好居里点热裂解仪和气相色谱

谱仪, 通载气(N<sub>2</sub>), 打开气相色谱分析系统软件并调试好, 将居里点热裂解仪设定到所选好的实验条件, 进行热裂解实验, 进行气体收集和数据分析。

## 2 实验结果分析

图 3(a)—图 3(l) 分别是褐煤在热裂解温度处于 573~1 313 K, 热裂解时间分别取 1, 2, 5, 10 s 的 C<sub>5</sub> 以内的各种热裂解气体的质量分数图, 以及热裂解焦炭、焦油、总失重的质量分数图。

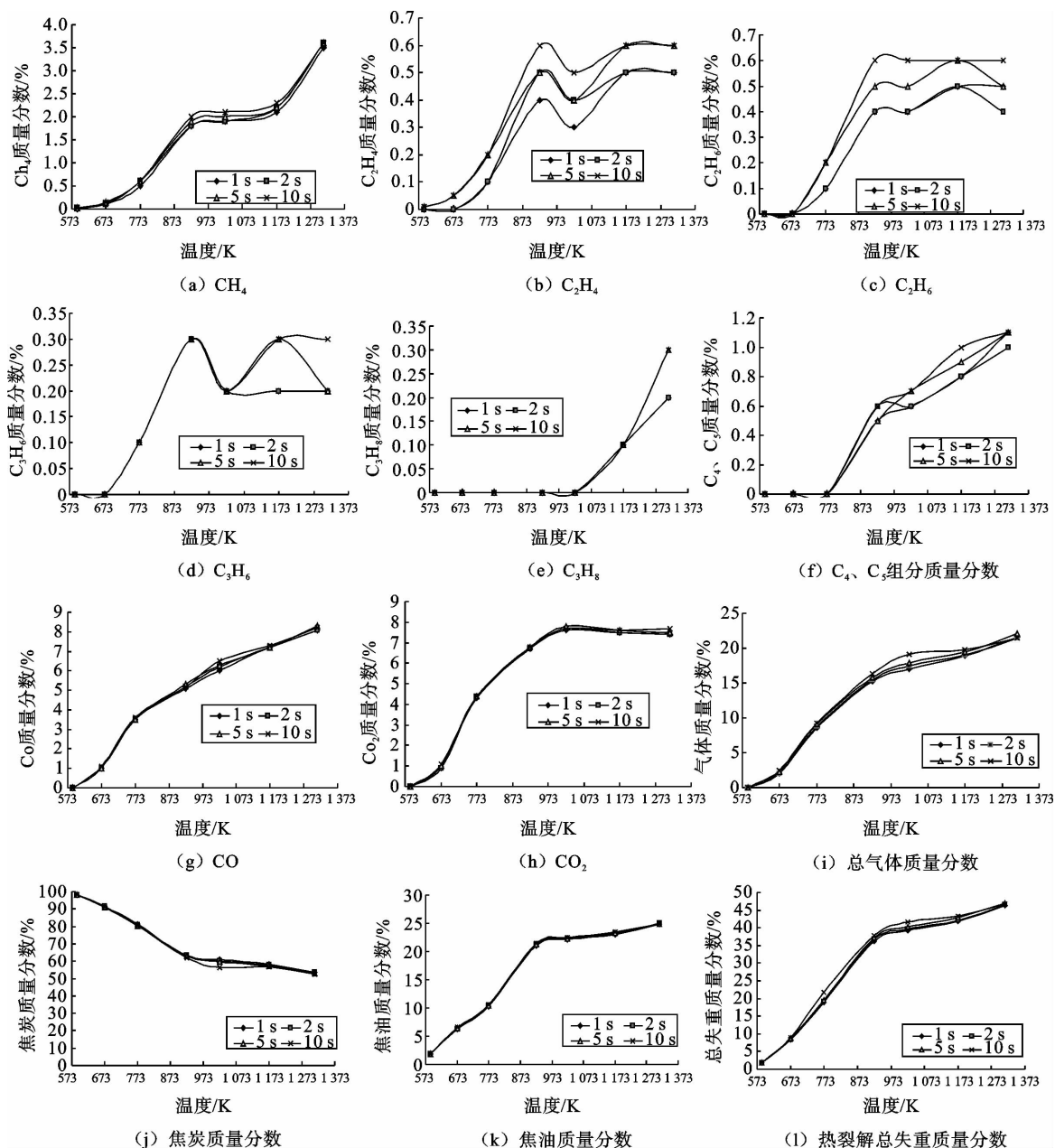


图 3 褐煤热裂解产物质量分数曲线图

Fig. 3 Mass fraction of products during lignite pyrolysis

图 3(a) 是褐煤在不同热裂解时间下产生的 CH<sub>4</sub> 气体质量分数随温度的变化图。可以看出, CH<sub>4</sub> 的产量随温度升高快速增加, 923 K 时达 2.3% 左右, 然后随温度的升高变化幅度很小, 到 1 313 K 时达到 2.8%。各个温度下的热裂解产量受热裂解持续时间的影响不大。时间越长, 产量相对较多, 但是也有热裂解时间短

的情形下产量多的。主要原因可能是产物的量少、粒度不均、受热不均以及初始样品每次称重时候的误差所造成。

图 3(b)是褐煤在不同热裂解时间下产出的  $C_2H_4$  气体质量分数随温度的变化。 $C_2H_4$  的产量随温度增加快速增大,923 K 时达最大值 0.6%,1 023 K 时又降低到 0.4%,然后又恢复到 0.6%。图 3(c)是褐煤在不同热裂解时间下产出的  $C_2H_6$  气体质量分数随温度的变化。 $C_2H_6$  的产量随温度升高增大,923 K 时达到 0.4%~0.6%,然后基本保持平衡状态。低温下受时间影响不明显,高温下 10 s 和 5 s 的产量基本一致,但比 1 s 的要高出 0.2%。这对于基数不大的情形是很明显的变化。图 3(d)是褐煤在不同热裂解时间下产出的  $C_3H_6$  气体质量分数随温度的变化图。 $C_3H_6$  的产量随温度增加快速增大,923 K 时达到最大值 0.3%,1 023 K 时降低到 0.2%,随后徘徊在 0.2%~0.3%之间。图 3(e)是褐煤在不同热裂解时间下产出的  $C_3H_8$  气体质量分数随温度的变化示意图。温度达 1 023 K 时  $C_3H_8$  才开始出现,到 1 313 K 时仅为 0.2%~0.3%。

图 3(f)是褐煤在不同热裂解时间下产出的  $C_4, C_5$  组分气体质量分数随温度的变化图。 $C_4, C_5$  组分在 773 K 之前没有出现,之后随温度的升高快速增加,923 K 时达 0.6%,然后随温度升高缓慢增加到 1 313 K 的 1.1%。

图 3(g)是褐煤在不同热裂解时间下产出的 CO 气体质量分数随温度的变化图。573 K 下 CO 基本没有析出,此后随温度的升高呈线性稳定增加。1 313 K 时产量达到了 8.3%。如此大量的 CO 是一个十分重要的燃气源和毒气源,危害较大。图 3(h)是褐煤在不同热裂解时间下产出的  $CO_2$  气体质量分数随温度的变化图。573 K 时  $CO_2$  基本没有析出,此后随温度的升高快速增加到 1 023 K 的 7.8%,然后基本保持平衡状态。

图 3(i)是褐煤在不同热裂解时间下产出的总气体质量分数随温度的变化图。673 K 下总产气较少,之后总产气质量以近似线性关系随温度升高至 1 023 K 的 18%,然后以相对较平缓的速率增加至 1 313 K 时的 22%。总产气量较年轻褐煤小。

图 3(j)是褐煤在不同热裂解时间下产出的焦炭质量分数随温度的变化图。焦炭质量随温度升高以近似线性关系从近乎 100%降低到 60%左右,然后变化逐渐趋于平缓,1 313 K 时降到 53%。焦炭产量较年轻褐煤大。

图 3(k)是褐煤在不同热裂解时间下产出的焦油质量分数随温度的变化图。至 923 K,焦油质量随温度升高以近似线性的关系从 1.9%增加到 21.5%左右,然后变化逐渐趋于平缓,1 313 K 时增加到 25%。焦油产量较年轻褐煤小。

图 3(l)是褐煤在不同热裂解时间下热裂解产出的总失重质量分数随温度的变化图。至 923 K,总失重随温度升高以一定的近似线性的关系从 1.9%增加到 37.5%左右,然后变化逐渐趋于平缓,1 313 K 时增加到 47%。总失重量较年轻褐煤小。

图 4 是文献<sup>[8]</sup>作者在压力为 7 MPa、He 载气,温度 823~1 273 K 时,利用升温速率为 1 000 K/s 的仪器进行 2 s 和 5 s 热作用下褐煤热裂解实验所得到的焦油、焦炭、气体、总失重的质量分数随温度的变化示意图。对比分析图 3 和图 4 可知,本实验和该文献中同一温度、同一热作用时间下的实验数据很接近。

### 3 析出气体的最低助燃氧浓度和燃烧浓度极限分析

相关学者<sup>[9]</sup>所开展的不同初始体积浓度的瓦斯爆炸后爆源临近区域空气的氧浓度实验表明,初始瓦斯体积浓度 9%左右时,爆炸后的氧气浓度就会迅速降低,通常在 3%以下,这对于燃烧比较困难。为了得到更多的有关爆炸后氧浓度的数据,对相关学者爆炸实验所得的氧气浓度数据进行拟合,得出:

$$C_{O_2} = -70.961 + 43.26 \times C_{\text{初始}CH_4} \% - 7.5539 \times (C_{\text{初始}CH_4} \%)^2 + 0.5249 \times (C_{\text{初始}CH_4} \%)^3 - 0.0128 \times (C_{\text{初始}CH_4} \%)^4 \quad (1)$$

其中,  $C_{O_2}$ —瓦斯爆炸后巷道内的氧浓度,%;  $C_{\text{初始}CH_4}$ —初始瓦斯体积浓度,%。

同时,根据燃气燃烧所需最小助燃氧浓度的分析可知,计算最低助燃氧浓度时只考虑可燃性气体,褐煤裂解的产品气中可燃性气体主要有  $CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_2, C_3H_6, C_3H_8, C_4 \sim C_5, CO$  等几种。可得出褐煤在不同温度下热裂解 1 s 后所析出的可燃性混合气体燃烧所需要的最低助燃氧浓度<sup>[10]</sup>:

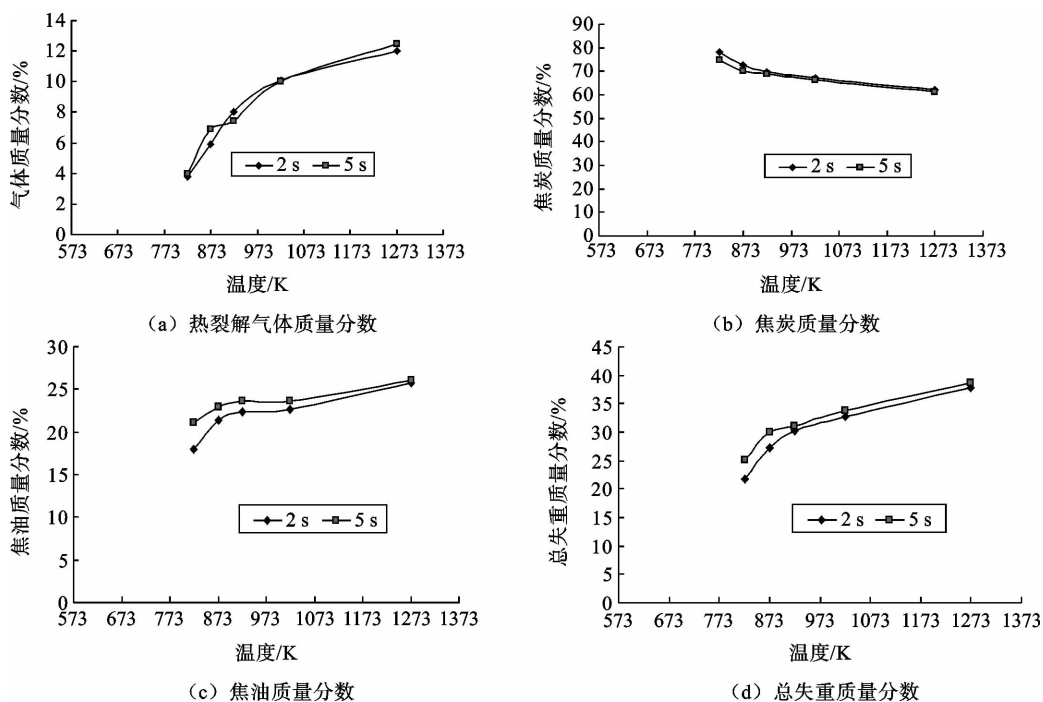


图 4 褐煤热裂解产物质量分数图<sup>[8]</sup>

Fig. 4 Mass fraction of products during lignite pyrolysis

$$C_{\text{混合燃气}_{\min}} = \frac{5 \times \text{CH}_4(\%) + 6.25 \times \text{CO}(\%) + 8.25 \times \text{C}_2\text{H}_4(\%) + 8.75 \times \text{C}_2\text{H}_6(\%) + 6.98 \times \text{C}_3\text{H}_6(\%) + 10 \times \text{C}_3\text{H}_8(\%) + 13 \times \text{C}_4\text{H}_{10}(\%) + 14.8 \times \text{C}_5\text{H}_{12}(\%)}{P_T} \quad (2)$$

表 2 是根据实验数据和式(2)计算出的褐煤在不同温度热作用下持续 1 s 析出气体的最低助燃氧浓度。由于瓦斯爆炸后的火焰波温度不会太低,所以这里取 923 K 及其以上的数据进行分析。可看出 923 K 及其以上温度热裂解析出气体的最小助燃氧浓度在 6.1% 左右。结合式(1)可知,只有在初始瓦斯体积浓度处于 5.0%~8.6% 条件下,才能满足表 2 中的最低助燃氧浓度。

表 2 褐煤在不同温度热作用下持续 1 s 析出气体的最低助燃氧浓度表

Tab. 2 The minimum combustion oxygen limit of gas out of lignite at different temperature under 1 s

热作用温度/K	588	673	773	923	1 023	1 173	1 313
最低助燃氧浓度/%	5.00	6.06	6.12	6.20	6.19	6.23	6.08

此外,还对褐煤析出气体的燃烧浓度极限进行了分析。具体分如下两种情形:①析出的气体按照分子量大小的顺序先后析出,分子量小的先析出,CO<sub>2</sub>,HCl 等因分子量较大而处于析出气体的底层,视为分层较为明显;②所有气体析出时已经混合均匀。针对后者,褐煤在不同环境实验温度热作用下持续时间 1 s 后所析出气体的燃烧浓度极限经计算如表 3 所示。

从表 3 可以看出,对于仅考虑可燃性混合气体情形而言,燃烧极限浓度先增大后减小,然后再次略微增大;对于所有气体而言,其燃烧浓度极限先增大后逐渐平稳。比较而言,考虑所有气体均匀混合情形下的燃烧浓度上下限均比仅考虑可燃性混合气体的燃烧浓度上下限要高,这正好说明了惰气、不燃性气体的加入确实使得混合气体的燃烧难度加大。

通过对褐煤在瓦斯爆炸情形下析出混合气体的最低助燃氧浓度和燃烧浓度极限的分析计算表明,由于二者均处于比较容易满足的范畴,故褐煤在瓦斯爆炸情形下有发生次生火灾的可能。只是会因为褐煤析出的可燃性混合气体较少而使得次生火灾的燃烧持续时间很短,很可能是一闪即灭的闪燃现象。

表 3 褐煤析出气体的燃烧浓度极限表

Tab. 3 The concentration limit of combustion of mixture gas out of lignite

wt%

热作用温度/ K	588		673		773		923		1 023		1 173		1 313	
可燃性混合气体的 燃烧浓度极限	下限	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限
	2.5	15.4	7.8	49.2	6.3	40.1	4.6	29.3	4.9	30.9	4.9	31.6	4.4	28.0
所有析出气体的 燃烧浓度极限	下限	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限
	2.5	15.4	11.2	59.1	9.6	51.5	6.5	37.6	7.0	39.6	6.7	39.0	5.7	33.5

## 4 结论

基于对褐煤所开展的快速热裂解实验和对实验数据的分析,得出如下主要结论:

1) 褐煤煤层如果发生瓦斯爆炸,会产生包括  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4 \sim \text{C}_5$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  在内的气体,以及焦炭、焦油在内的产物。

2) 析出气体中以  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  几类为主。所有产物随热作用时间和时间的变化有一定的变化规律,受温度的影响明显,由于瓦斯爆炸火焰波的速度很快,所以受热作用时间的影响很小。

3) 只要同时满足其最低助燃氧浓度和燃烧浓度极限、达到燃烧所需的温度,就会出现由瓦斯爆炸诱发的褐煤次生火灾。

4) 应用快速热裂解仪对褐煤进行快速热裂解实验来分析煤矿褐煤煤层瓦斯爆炸情形下褐煤的产物以及褐煤发生次生火灾的机理是一种新的尝试,该分析方法具有一定的可行性。

## 参考文献:

- [1] 王海燕,曹涛,周心权. 煤矿瓦斯爆炸冲击波衰减规律研究与应用[J]. 煤炭学报,2009,34(6):778-782.  
WANG Haiyan, CAO Tao, ZHOU Xinquan. Research and application of attenuation law about gas explosion shock wave in coal mine[J]. Journal of China Coal Society. 2009,34(6):778-782.
- [2] 林柏泉,管从光,张辉. 管道壁面散热对瓦斯爆炸传播特性影响的研究[J]. 中国矿业大学学报,2009,38(1):1-4.  
LIN Baiquan, JIAN Congguang, ZHANG Hui. The influence of heat dissipated in a conduit wall on the transmission characteristics of gas explosions[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2009,38(1):1-4.
- [3] 欧文·格拉斯曼. 燃烧学[M]. 北京:科学出版社,1983.
- [4] 林柏泉,桂晓宏. 瓦斯爆炸过程中火焰厚度测定及其温度场数值模拟分析[J]. 实验力学,2002,17(2):227-233.  
LIN Baiquan, GUI Xiaohong. Computer simulation on the temperature field of gas explosion and lab measurement for the flame thickness[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2002,17(2):227-233.
- [5] 王从银,何学秋. 瓦斯爆炸火焰厚度及其持续时间的实验研究[J]. 煤炭科学技术,2001,29(8):27-30.  
WANG Congyin, He Xueqiu. Experimental research on flame thickness and sustaining time of gas explosion[J]. Coal Science and Technology, 2001,29(8):27-30.
- [6] 徐景德,周心权,吴兵. 瓦斯浓度和火源对瓦斯爆炸传播影响的实验分析[J]. 煤炭科学技术,2001,29(11):15-17.  
XU Jingde, ZHOU Xinquan, WU Bing. Experimental analysis on gas density and fire resource affected to expansion of gas explosion[J]. Coal Science and Technology, 2001,29(11):15-17.
- [7] 史燧,黄俐研,金熹高. 居里点裂解色谱及其分析[J]. 现代仪器使用与维修,1998(3):1-4.  
SHI Dan, HUANG Liyan, JIN Xigao. Curie point fast pyrolysis and relating analysis[J]. Use and Maintenance of Modern Equipment, 1998(3):1-4.
- [8] SAEED L, TOHKA A, HAAPALA M. Pyrolysis and combustion of PVC, PVC-wood and PVC-coal mixtures in a two-stage fluidized bed process[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85:1565-1583.
- [9] 贾迎梅,刘贞堂,王从银,等. 瓦斯爆炸气体成分实验研究[J]. 煤炭技术,2009,28(12):78-81.  
JIA Yingmei, LIU Zhentang, WANG Congyin, et al. Experimental study on gas composition after gas explosion[J]. Coal Technology, 2009,28(12):78-81.
- [10] 周心权. 矿井火灾救灾理论与实践[M]. 北京:煤炭工业出版社,1996.