

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.06.022

聚乙烯醇对型煤热解的影响研究

崔 帅, 吕武华

(广安职业技术学院, 广安 638000)

摘要: 以聚乙烯醇(PVA)为粘结剂与粉煤混合制成型煤,在热重分析仪上进行热解. 实验数据表明:随着PVA含量的增加,反应活性指数R增大,反应速率加快,且低位发热量增大. 通过FTIR光谱、BET、工业分析等方法分析说明,PVA的加入,增加了型煤的微孔结构,提高了燃料层间的传热和传质;型煤中羟基含量增多,促进了热解过程中苯酚的生成,使气态产物CO含量增多.

关键词: 型煤; 热解; 聚乙烯醇

中图分类号: TQ54 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)06-1269-06

Effect of polyvinyl alcohol on pyrolysis of briquette

CUI Shuai, LV Wu-Hua

(Guang'an Vocational and Technical College, Guang'an 638000, China)

Abstract: The influence of Polyvinyl Alcohol (PVA) on the pyrolysis was studied from macro and micro angles. The briquette pyrolysis was operated with thermal analyzer. The experimental data showed that with the increase of PVA content, the reaction rate (R value), the reaction rate and the low calorific value increase. The FTIR spectrum, BET, industrial analysis and quantum chemical analysis were described that the addition of PVA is advantage to briquette pyrolysis. The number of micropores is increased and the heat and mass transferations were improved among the fuel layer with the addition of PVA.

Keywords: Briquette; Pyrolysis; Polyvinyl alcohol

1 引言

随着人们对提高能源效率及环境保护的关注,煤炭的高效洁净转化和利用越来越受到重视. 型煤技术是重要的洁净煤技术之一,国家把型煤视为节能减排的有效途径予以推广^[1-4]. 现阶段褐煤制型煤技术主要采用粘结剂冷压成型技术. 聚乙烯醇(PVA)常作为一种粘结剂被添加到型煤粘结剂中,用来提高型煤的机械强度. PVA分子中含有大量的醇羟基,可促进型煤的热解反应过程中苯

酚的生成,提高煤气中CO的含量^[5],且PVA作为一种聚合物受热易发生断链反应,生成小分子化合物. 其首先与煤中大分子结构作用,使热解反应速率加快. 型煤的热加工是当前型煤加工的最主要工艺之一,型煤热解化学过程的研究与型煤的热加工技术关系极为密切,对型煤进行热解研究取得的研究成果,将对型煤的热加工有直接的指导作用,是型煤气化、焦化及燃烧应用的基础.

氧在煤中主要以水分、无机含氧官能团形式存在. 煤中氧的这三种存在形态中,对煤的性质影响

收稿日期: 2017-06-08

基金项目: 国家863项目(2014AA021801); 广安职业技术学院科研项目(GAZYKY-2017A04)

作者简介: 崔帅(1989-),女,辽宁沈阳人,硕士,助教,主要研究方向为煤炭的综合利用. E-mail: 296085348@qq.com

最大的是以含氧官能团形式存在的氧,在煤的热解过程中呈现出较高的化学性质^[6]。煤中的含氧官能团主要以羧基、羟基、羰基、醚键等形式存在,随着煤阶的升高其含量逐渐减少。煤热解由煤大分子结构内的弱键断裂所引发^[7],热解产生的自由基如果从供氢溶剂、外加氢气或自身内在的氢获取足够的氢原子,则被氢饱和而稳定下来生成挥发分。但是如果这些自由基得不到足够的氢,则自由基间发生交联聚合形成半焦或焦^[8,9]。因此,对于煤热解机理的研究其实就是对煤大分子结构中的各种结构单元的化学反应类型及其过程进行实验与理论研究^[10]。

本文将采用粘结剂冷压成型工艺,以 PVA 为粘结剂,将云南褐煤制成型煤后,探究 PVA 对型煤热解的影响。并通过热重分析、红外分析、孔隙分析说明 PVA 对型煤热解反应特征影响。

2 实验及结果分析

2.1 实验样品的制备

本研究选取云南褐煤为原煤样,采用国标 GB/T 212-2008 的方法测试其工业分析,分析结果见表 1。从表中看出云南弥勒褐煤的挥发分、水分含量很高,固定碳含量很低,为劣质煤。将聚乙烯醇作为粘结剂,按比例称取一定量的煤样、PVA 在搅拌机中充分混合后,使用自制模具,在压力为 10 MPa 时制成直径为 35 mm,高为 25 mm 的圆柱体型煤,型煤的质量约 30 g。将此型煤放在充满氦气的密封容器中,防止其与空气中的氧化物发生反应。

表 1 弥勒煤的工业分析

Tab. 1 Proximate analysis of mile coal

Proximate analysis / % (mass, adv)			
M_{adv}	V_{adv}	A_{adv}	F_{Cadv}
19.67	41.48	9.16	29.69

2.2 挥发分和低位发热量分析

表 2 煤样的挥发分及热值分析

Tab. 2 Volatile matter and net calorific power of coal samples

Sample	V_{adv} (mass %)	$Q_{net,adv}$ (kJ/kg)
Raw coal	39.91	18.145
PVA-0.4%	43.69	19.046
PVA-0.8%	45.47	19.527
PVA-1.0%	47.08	20.238
PVA-1.2%	48.98	20.507

原煤和型煤的灰分和发热量是通过国家标准检测 GB/T 212-2008 和 GB/T 213-2008 方法进行检测的。

型煤的热解使用过程中要就型煤要具有一定的低位发热量。故在型煤的制作过程中,选取粘结剂时同样要考虑,所添加的粘结剂是否可以提高型煤的低位发热量。PVA 作为一种有机聚合物,添加到型煤中后,增加了型煤中的挥发分含量,理论上可提高型煤的低位发热量。为验证此猜测,将原煤和型煤按照国家标准进行挥发分和发热量检测,结果见表 2。从表中可以看出,PVA 的加入增加了型煤中的挥发分,提高了型煤的低位发热量。

2.3 型煤的热解实验

为了探究型煤的热解特性,实验在德国耐驰公司生产的 STA449F3 型同步热分析仪上进行。将大约 10 mg 的样品煤放在敞开的氧化铝坩埚中,以氩气作为保护气,在氮气的气氛下,以 10 K/min 的升温速率对样品进行热解,热解终温为 973.15 K。采用文献[1]中的装样方法来消除内、外扩散对煤样热解反应的影响。图 1 示出了煤样在不同 PVA 含量下进行热解试验后得到的 DTG 曲线。从图中得到,原煤热解峰值对应的温度最高,而加入 PVA 煤样的热解曲线向低温区移动。最大失重温度代表了整个煤大分子结构的平均稳定程度,失重温度越高,表明体系结构越紧密,在热解过程中越不易破坏整个网络结构^[11,12]。PVA 的加入使最大失重速率及其对应的温度均降低,促进了低温区挥发物的析出。因此,PVA 的加入在一定程度上提高了型煤的热解反应速率和热解反应活性。具体的反应流程图见图 2。

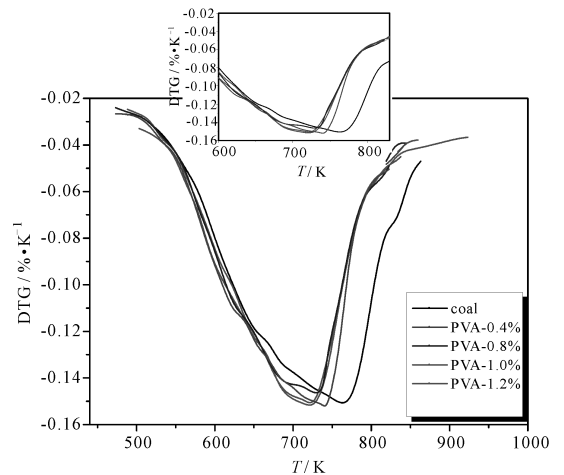


图 1 型煤热解的 DTG 图

Fig. 1 DTG curves of pyrolysis at 10 K · min⁻¹

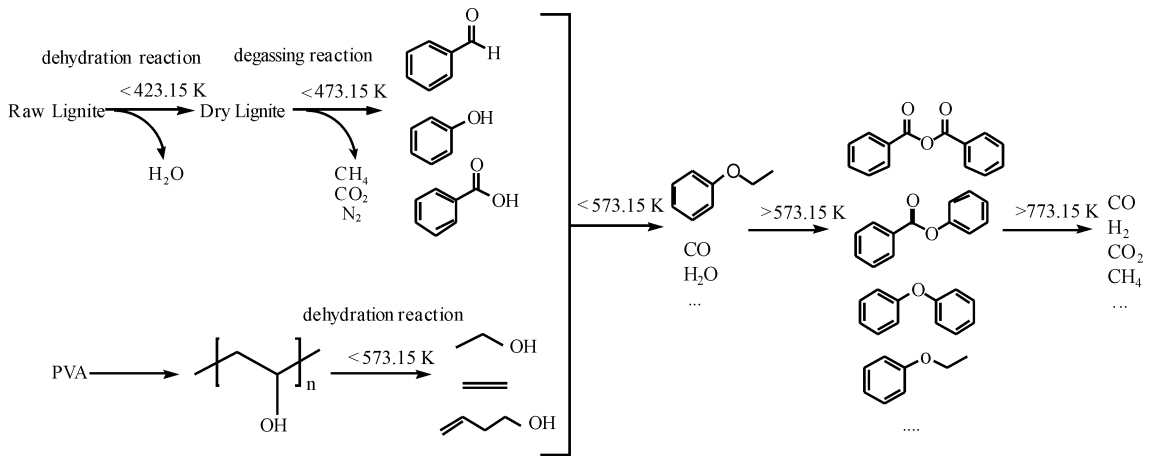


图 2 型煤热解的反应流程图
Fig. 2 Suggested reaction pathways for the briquette pyrolysis

2.4 反应活性指数分析

反应活性指数 R 通常来描述型煤气化反应活性的

$$R = \frac{0.5}{t_{0.5}} \quad (1)$$

大小
式中, $t_{0.5}$ 为碳转化率达到 50% 所需要的反应时间. 假定分解速率等于挥发物的析出速率, 则根据 C. Y. W^[15] 提出的煤热解分解速率方程, 气体析出速率与浓度的关系为

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-E/RT}(f - x) \quad (2)$$

式中, f 为最终转化率; x 为任意时间 t 时的转化率; A 为热分解速率的总系数, s^{-1} ; E 为热分解的总活化能, kJ/mol . 简化方程(2)得,

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln[A(f - x)] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

对 $\ln \frac{dx}{dt}$ 和 $1/T$ 的直线进行拟合, 得到热解动力学参数, 如图 3、表 3 所示.

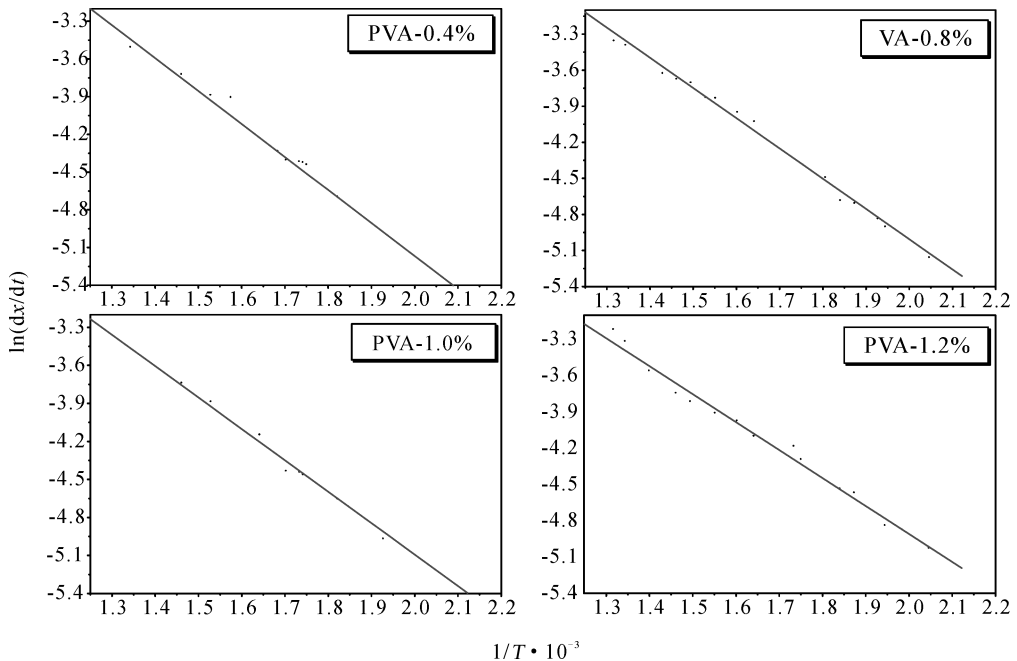


图 3 $\ln(dx/dt)$ 和 $1/T$ 的关系曲线
Fig. 3 Relationship between $\ln(dx/dt)$ and $1/T$

表 3 在 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时型煤的热解动力学参数Tab. 3 Kinetic parameters of pyrolysis at $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

Samples	T_{\max}/K	A/min^{-1}	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
PVA-0.4%	1173.15	1.601×10^{-3}	21.527
PVA-0.8%	1173.15	1.521×10^{-3}	20.785
PVA-1.0%	1173.15	1.455×10^{-3}	19.081
PVA-1.2%	1173.15	1.366×10^{-3}	18.836

由热解动力学参数,求得型煤热解反应的反应活性指数,如表 4 所示。

表 4 1173.15 K 时型煤热解的反应活性指数Tab. 4 Active index of pyrolysis at 1173.15 K

Samples	R/h^{-1}
Raw coal	1.728
PVA-0.4%	1.848
PVA-0.8%	1.949
PVA-1.0%	2.019
PVA-1.2%	2.131

型煤的热解过程是一个复杂的化学反应过程,在反应的过程中,型煤中的有机质随温度的提高而发生一系列变化,其结果为煤中的挥发分逸出,并残留半焦或焦炭。大量关于煤炭热解的研究^[12-14]均显示型煤热解的主要影响因素是煤的自身的反应活性及型煤的孔隙结构。

反应活性强的煤,在热解过程中反应速率快、效率高。反应活性直接影响到产气率、煤气成分、灰渣或飞灰的含碳量及热效率等。本研究通过假定分解速率等于挥发物的析出速率,根据 C. Y. W^[15] 提出的煤热解分解速率方程,计算出型煤热解的动力学参数: A 和 E , 进而得到型煤的反应活性指数,如表 3、表 4 所示。由表可以看出,随着 PVA 含量的增加,型煤的热解反应活性指数增大,说明 PVA 的加入提高了反应活性指数。原因可能是 PVA 这种聚合物在加热条件下容易断链而生成小分子,增加了型煤内部的小分子结构,使煤中大分子首先与 PVA 断链小分子发生反应,从而使热解反应速率加快。Li 等人^[16-19]通过对煤镜质组(结构类似于褐煤,含有大量的腐植酸和沥青质)热解过程机构特征的研究,得出脂肪族碳的数目随着芳香族 H 取代基热解速率的增加而逐渐减少,且 CCH_3 的热解速率远小于 $\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}$ 的热解速率。说明脂肪族碳链首先进行反应。在 PVA 中存在大量的 $\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}$ 的结构,在型煤热解过程中,PVA 使型煤中的芳香环之间的短烷键、醚键和硫键等弱

键发生断裂,促使煤种大分子结构变成小分子结构,增加型煤的热解反应速率。

2.5 FTIR Analysis

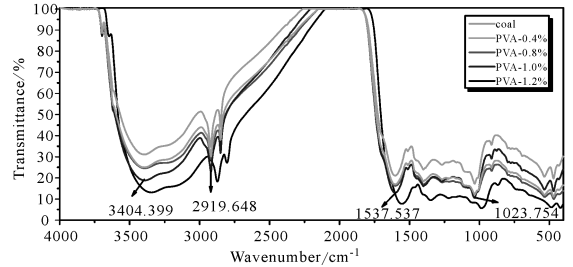


图 4 PVA 含量为 0.8% 时,型煤的红外光谱图
Fig. 4 FTIR spectra of briquetting when the PVA content is 0.8%

PVA 的加入增加了型煤的反应活性指数有可能与型煤的表面活性有关。因此,将 PVA 及原煤、型煤进行 FTIR 测试,测定其含有的含氧官能团组成。原煤和型煤的化学特性可通过德国 BRUKER 光谱仪器公司的 TENSOR 37 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)检测出来。通过比较原煤和型煤红外光谱图的差异,分析型煤中是否生成新官能团。测定结果如图 4 所示。从测试结果看,PVA 中含有大量的羟基(3400 cm^{-1}),原煤和型煤相比较并没有增加其他官能团结构,说明 PVA 的加入没有改变煤炭的含氧官能团种类,只是增加了煤炭中羟基的数量。

2.6 孔隙形态分析

表 5 煤样的介孔和大孔参数

Tab. 5 Mesopore and macropore parameters of coal samples

Sample	$V_t(\text{cm}^3/\text{g})^a$	$D_A(\text{Å})^b$
Raw coal	0.1069	45.426
PVA-0.4%	0.0966	44.531
PVA-0.8%	0.0738	42.311
PVA-1.0%	0.0645	40.367
PVA-1.2%	0.0513	38.413

(^a 样品总孔容, ^b 样品平均孔径)

原煤和型煤的介孔和大孔的形态分析是在低温条件下,以 N_2 为吸附和脱附剂,在美国 Micromeritics 公司研发的 2020 系统下进行的。实验前期,将煤样在 323.15 K 下真空脱气 12 h ,以便彻底的脱出煤样中的气体和水分。在 77 K 下得到 N_2 的吸附和脱附等温线,根据等温线可计算出孔隙的结构参数。

表 6 煤样的微孔参数

Tab. 6 Micropore parameters of coal samples

Sample	Specific Surface area(m ² /g)	Pore Volume(cm ³ /g)	Average Pore Diameter(nm)
Raw coal	2.73	0.0804	123.60
PVA-0.4%	10.34	0.0793	106.73
PVA-0.8%	19.71	0.0613	96.96
PVA-1.0%	25.35	0.0501	84.97
PVA-1.2%	30.06	0.0399	71.22

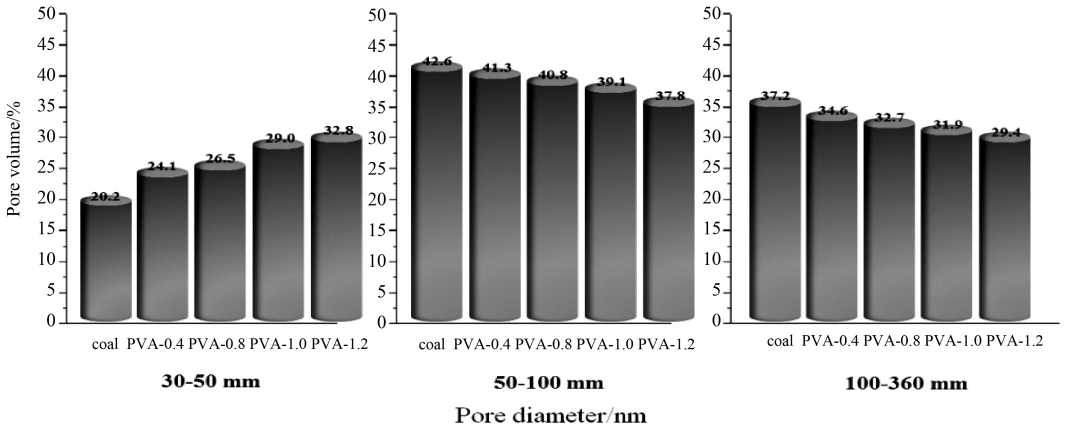


图 5 煤样的孔结构分布
Fig. 5 Particle size distributions of samples

对型煤微孔形态的分析也使用了 2020 系统. 微孔的比表面积和孔径是由 D-R 模型来检测的. 孔径的分布可根据非局部密度泛函理论计算得出^[12].

在型煤的热解过程中, 型煤的孔隙结构也是重要的影响因素之一. 为了进一步探究 PVA 对型煤热解的影响, 将原煤和型煤进行介孔、大孔和微孔形态分析. 通过对煤样的气体吸附实验结果进行分析得到原煤及型煤的基本性质, 测定结果如表 5、6 所示. 型煤和原煤相比, 型煤的总孔容和平均

孔宽都减小, 比表面积增大而孔容和平均孔径都有所减小, 微孔结构增多, 特别在 30~50 nm 之间的微孔明显增加. 丰富的微孔结构, 有利于热解温度的均匀分布, 改善燃料层中的传热和传质条件, 提高型煤热解挥发分的逸出速率, 进而提高热解反应速率. 煤层的传热结构图如图 6 所示. 主要由于 PVA 进入煤粒较大的孔隙和裂缝中, 加强了煤与 PVA 之间的作用力, 使得煤的孔隙结构变得紧密, 微孔含量明显增加, 比表面积增加.

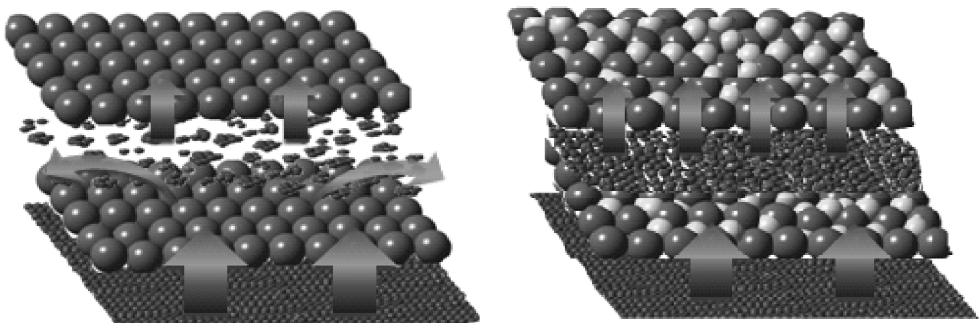


图 6 煤层传热结构图
Fig. 6 Coal seam heat transfer structures

3 前景展望

在研究型煤热解的过程中,发现加入 PVA 后,热解气体中 CO、H₂ 的含量明显增加. 故在以后的工作中将探究 PVA 对热解气体组分组成的影响,来判断是否能将 PVA 作为一种催化剂或催化活性因子来调节型煤热解气中 CO 及 H₂ 的比值,以满足其他生产工艺条件原料气的需求.

此外,聚合物经常作为毒性气体的吸附剂,将聚合物添加到型煤中,是否可作为煤炭的一种固硫剂、固砷剂等还需考察研究^[14]. 因此,聚合物在煤炭高清洁、高效率利用中起到重要作用,且此作用还需要进行深入探究.

4 结论

在型煤气化的工艺过程中,随着 PVA 含量的增加,反应活性指数增大,反应速率加快,且低位发热量增大. 通过 FTIR 光谱、BET、工业分析等方法分析说明,PVA 的加入,增加了型煤的微孔结构,提高了燃料层间的传热和传质;型煤中羟基含量增多,促进了热解过程中苯酚的生成,使气态产物 CO 含量增多.

参考文献:

- [1] Li N. Experimental study on agglomerating moulding of Huolinhe lignite [D]. Liaoning: Liaoning Technical University, 2011.
- [2] Wang S J. Application and development of lignite drying for co-production in engineering practice [J]. Chem Ind Eng Prog, 2010, 29: 1379.
- [3] Chen W, Ye Z L, Shen Q H, *et al.* Unfuel application of lignite in Yunnan province-study on forming process of lignite semi-coke used in ferroalloy plant [J]. Eng Sci, 2005, 7(Supp.): 354.
- [4] Ji D F, Wang Z N, Zhang L J, *et al.* The examination study of the size-composition of the fine-coal briquetting [J]. J China Coal Soc, 2005, 30: 100.
- [5] Zhang C, Zhu S H, Bai Y H, *et al.* Effect of CO₂ on phenolic compounds distribution during Yining coal pyrolysis [J]. Coal Convers, 2015, 38: 17.
- [6] Dai Z X, Zheng Y H, Ma L H. Structural change of low rank coal by deoxyen under pyrolysis at low temperature [J]. J Fuel Chem Technol, 1999, 27: 256.
- [7] Xie K C. Coal structure and its reactivity [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [8] Liu S Y. Fundamental study on pyrolysis of Chinese steam coals and model compounds containing oxygen [D]. Shanxi: Taiyuan University of Technology, 2002.
- [9] Ling L X, Zhao L J, Zhang R G, *et al.* Pyrolysis mechanisms of benzoic acid and benzaldehyde based on quantum chemistry [J]. J Chem Ind Eng Soc China, 2009, 60: 1224.
- [10] Jia J B, Zeng F G, Li M F, *et al.* Mechanism of methane forming during toluene pyrolysis using DFT calculation [J]. J Chem Ind Eng Soc China, 2010, 61: 3235.
- [11] 刘世锋, 汤慧萍, 刘波, 等. 钛纤维多孔材料孔径分布与吸声性能研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2014, 51: 160.
- [12] Xiong J, Zhou Z J, Xu Z Q, *et al.* Effect of alkali metal on rate of coal pyrolysis and gasification [J]. J Chem Ind Eng Soc China, 2011, 62: 192.
- [13] Takagi H, Isoda T, Kusakabe A K, *et al.* Relationship between pyrolysis reactivity and aromatic structure of coal [J]. Energ Fule, 2000, 14: 646.
- [14] Oeztas N A, Yueruem Y. Effect of catalysts on the pyrolysis of Turkish Zongguldak bituminous coal [J]. Energ Fule, 2000, 14: 820.
- [15] Xu S S, Zhang D L, Ren Y Q. Large-scale coal gasification technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [16] Li W, Zhu Y. Structural characteristics of coal vitrinite during pyrolysis [J]. Energ Fuel, 2014, 28: 3645.
- [17] Kelemen S R, Afeworki M, Gorbaty M L, *et al.* Direct characterization of kerogen by X-ray and solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance methods [J]. Energ Fuel, 2007, 21: 1548.
- [18] Wei Z, Gao X, Zhang D, *et al.* Assessment of thermal evolution of kerogen geopolymers with their structural parameters measured by solid-state ¹³C NMR spectroscopy [J]. Energ Fuel, 2004, 19: 240.
- [19] Tang H Y, Zhao M S, Feng L, *et al.* Theoretical studies on the taking off of oxygen-containing functional groups in lignite model compounds [J]. Chem J Chin Univ, 2014, 35: 2370.