

褐煤与塑料共混非液化中度加氢改性试验研究

刘生玉, 鲁红志, 郭建英, 朱建虎
(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 为研究在非液化加氢反应条件下添加聚丙烯(塑料)对褐煤加氢的影响,进行了8 MPa氢压、不同反应温度条件下褐煤加氢及褐煤与聚丙烯共混加氢试验,分析和测定了加氢煤的官能团、热解反应性和黏结性。结果表明,加氢反应使得褐煤结构发生了明显改变,煤结构中脂肪烃含量明显增多,其热解反应性显著提高,300和350℃加氢反应后,煤的黏结指数从0分别提高到9.47和14.44;相同加氢反应条件下,褐煤与聚丙烯共混加氢反应后煤的热解反应性、黏结性虽然比原煤好,但与未添加塑料的加氢煤相比,均有不同程度的降低,在非液化中度加氢反应条件下,聚丙烯的添加对褐煤通过加氢反应改善其黏结性带来不利影响。

关键词: 褐煤; 加氢; 塑料; 改性; 热解反应性; 黏结指数

中图分类号: TQ536 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2012)04-0116-04

Research on Non-Liquefaction Moderate Hydrogenation Modification Experiments with Lignite and Plastics Blended

LIU Sheng-yu, LU Hong-zhi, GUO Jian-ying, ZHU Jian-hu
(School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to research the added plastic affected to the lignite hydrogenation under the condition of the non-liquefaction hydrogenation reaction, the hydrogenation experiments with lignite hydrogenation and lignite co-mixed polypropylene under the 8 MPa hydrogen pressure and different reaction temperature. The functional groups, thermolysis reactivity and caking index of the hydrogenation coal were analyzed and measured. The results showed that the hydrogenation reaction could cause the lignite structure with obvious changes, the aliphatic hydrocarbon content in the coal structure was remarkably increased and the thermolysis reactivity was obviously increased. After the 300℃ and 350℃ hydrogenation reaction, the caking index of the coal were improved from 0 to 9.47 and 14.44 individually. Under the hydrogenation reaction condition, after the hydrogenation reaction with the lignite and polypropylene co-mixed, the thermolysis reactivity and caking index of the coal was better than the raw coal, but in comparison with the hydrogenation coal with plastic added, the thermolysis reactivity and caking index of the coal was reduced in different degrees. Under the condition of the non-liquefaction moderate hydrogenation reaction, the polypropylene added would bring unfavorable influence to the lignite to improve the caking index by hydrogenation reaction.

Key words: lignite; hydrogenation; plastic; modification; thermolysis reactivity; caking index

褐煤属于低变质煤种,相对高变质煤来说,其化学结构的改变更容易实现,如果能通过一定的物理化学方法,改变褐煤原有的性质,提高褐煤质量,使其能代替烟煤使用,对褐煤的加工提质、合理利用煤炭资源具有重要意义^[1]。研究发现^[2-3]对

煤进行一定程度的加氢,在煤分子结构变化不大的情况下,煤的许多物化性质和工艺性质发生了明显变化,如加氢后煤黏结性、焦油产率以及挥发分产率发生了变化。由于塑料是富氢少碳的聚合物,因此许多学者越来越倾向于利用废塑料与煤共混处

收稿日期: 2011-12-01; 责任编辑: 代艳玲

基金项目: 山西省高等学校优秀青年学术带头人支持计划资助项目(2008)

作者简介: 刘生玉(1969—),男,山西临县人,副教授,博士。Tel: 0351-6018732, E-mail: Liusytyut@126.com

网络出版时间: 2012-04-17 09:53:16; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20120417.0953.031.html>

引用格式: 刘生玉,鲁红志,郭建英,等.褐煤与塑料共混非液化中度加氢改性试验研究[J].煤炭科学技术,2012,40(4):116-119.

理，塑料和煤共混后塑料中的富氢结构会对煤的结构和性质产生影响。煤与废塑料高温共焦化研究结果表明^[4]，烟煤焦化过程中塑料的添加能改变煤的软化温度、固化温度、塑性区间以及膨胀体积，能提高焦油产率，改变半焦的光学各向异性组织。但一些研究结果也发现^[5-8]，在塑料与煤混合共热解过程中，塑料和煤均会产生大量自由基，存在竞争性协同效应，塑料的添加使反映煤塑性的指标流动性降低，对烟煤的黏结性改变产生了消极影响。在加氢低温热解反应条件下，高压氢以及递氢溶剂的存在会使自由基更容易稳定下来，添加塑料对煤加氢改性的影响效应可能更加突出，由于这方面的研究尚不足，基于此，笔者采用加氢和添加塑料加氢 2 种试验方法对褐煤进行非液化中度加氢提质，旨在探索在非液化中度加氢反应条件下，添加塑料对褐煤中度加氢的影响效应，以期为褐煤加工提质提供更全面的理论基础。

1 试 验

1.1 试验煤样

试验选用煤样来自元宝山矿褐煤，其工业分析和元素分析见表 1。煤样经破碎筛分至 0.074 mm (200 目) 以下，在真空干燥箱中干燥 12 h，然后封装作为试验煤样。

表 1 煤样工业分析和元素分析

工业分析/%			元素分析/%				
M_{ad}	A_d	V_{daf}	$w(C)_{daf}$	$w(H)_{daf}$	$w(N)_{daf}$	$w(O)_{daf}$	$w(S)_{daf}$
17.89	8.79	41.05	67.88	4.36	0.99	17.23	0.76

1.2 试验装置及条件

1) 试验装置为 CJF-05 磁力搅拌高压釜，递氢溶剂为四氢萘，由高压氢气瓶提供压力，煤样在高压釜中进行加氢试验。加氢试验中褐煤与四氢萘质量比为 1: 1，初压 8 MPa，反应温度分别为 300 和 350 ℃，反应时间 3 h，搅拌速度 200 r/min。煤与塑料共混加氢试验中褐煤、四氢萘及塑料质量比为 1.0: 1.0: 0.1，其他条件与加氢试验相同。用气囊收集反应冷却后反应釜内气体样品，采用 GC-950 气相色谱仪进行气体分析，液固产物经抽滤去除溶剂，在真空干燥箱中脱除残留溶剂至恒重。

2) 采用 IRAffinity-1 型傅里叶变换红外光谱

仪对原煤和改性后煤样进行红外光谱分析，采用 KBr 压片法，KBr 与煤样的质量比为 200: 1，在波数 400~4 000 cm^{-1} 范围内收集红外谱图，扫描次数 36 次，分辨能力 2 cm^{-1} 。

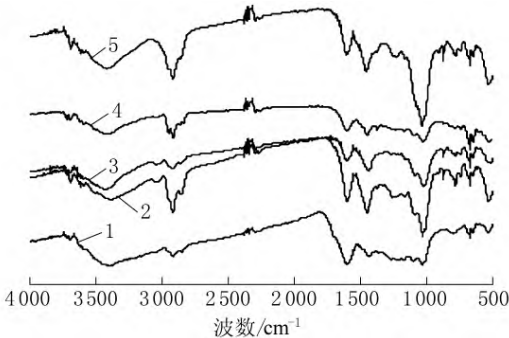
3) 采用 DTU-2B 型微机差热天平分别对原煤和反应后煤样固体产物进行热重分析，从 20~850 ℃，升温速率为 10 ℃/min，保护气为氩气，2 路气体流量均为 20 mL/min，样品质量约为 10 mg。

4) 为更清楚地观察到试验中改质处理前后煤样黏结性的变化，试验中均采用煤样与标准煤质量比 3: 3 混合测煤的黏结性。

2 结果与讨论

2.1 加氢反应后固体样品的红外光谱分析

图 1 为原煤、300 和 350 ℃ 温度条件下褐煤加氢以及煤与塑料共混加氢反应后固体产物的红外光谱谱图。由图 1 可知，加氢反应后的煤在波数 1 300~1 000 cm^{-1} 处含氧官能团（羰基、醚键及其他含氧杂环中的氧）吸收峰变得简单，表明加氢后褐煤结构中的一些含氧官能团减少；在 3 400 cm^{-1} 附近的羟基峰基本没有变化，说明羟基的热稳定性较高，不易脱除。加氢后煤样在 2 920 和 2 850 cm^{-1} 处的 $-CH_3$ 、 $-CH_2$ 、 $-CH$ 吸收峰显著增强，此变化也可以从 1 450 cm^{-1} 处脂肪烃基团上氢的吸收峰明显增强相互印证，表明在 8 MPa 氢压、300 和 350 ℃ 温度条件下加氢反应后，褐煤结构中脂肪结构显著增多。



1—原煤；2—300 ℃ 加氢煤样；3—350 ℃ 煤与塑料共混加氢煤样；4—300 ℃ 煤与塑料共混加氢煤样；5—350 ℃ 加氢煤样

图 1 加氢和添加塑料加氢反应后煤红外光谱谱图

通过与加氢反应（未混合塑料）后煤样红外光谱谱图比较，煤与塑料共混加氢反应后的煤在 2 920 和 2 850 cm^{-1} 处的吸收峰以及 1 450 cm^{-1} 处脂肪烃基团上氢的吸收峰要弱于加氢反应后煤样，但

要比原煤此处的吸收峰强,表明在煤加氢反应过程中,塑料的添加对加氢反应有影响,添加塑料后,煤结构中脂肪结构的增加幅度变小。另外,比较 300 和 350 °C 条件下添加塑料加氢反应后的煤红外光谱图发现,350 °C 条件下添加塑料加氢反应后煤在 2 920 和 2 850 cm^{-1} 处及 1 450 cm^{-1} 处脂肪结构基团的吸收峰强度明显小于 300 °C 条件下添加塑料加氢反应后煤在此处的吸收峰强度,这表明温度升高对煤与塑料共混加氢反应煤结构中的脂肪结构有明显影响,即煤与塑料共混加氢反应过程中,温度升高对加氢改变煤结构中的脂肪结构有消极影响。

2.2 加氢反应后煤的热重分析

反应条件为 350 °C、8 MPa 的加氢反应后煤样、煤与塑料共混加氢反应后煤样及原煤热失重曲线 TG 和热失重速率曲线 DTG 如图 2 所示。比较原煤和加氢煤样的 TG 曲线可以发现,加氢煤样的失重率远大于原煤的失重率,在 500 °C 时原煤的失重率为 17% 左右,而加氢煤样的失重率约为 34%,这与图 1 的分析结果相一致。图 1 加氢反应后煤的红外光谱分析结果显示,加氢后煤结构中的脂肪结构红外吸收峰显著增强,表明加氢反应使煤的结构更活泼,煤的热解反应性必然提高,失重率增大,且失重起始温度降低。从图 2b 热失重速率曲线可以看出,原煤在 100 °C 左右有一个小的水失重峰,在 300 °C 以后有明显的热失重速率峰,表明 300 °C 后煤达到了活泼热分解阶段,随着温度的升高,大量的挥发分逸出。而加氢后的煤起始热失重温度要小于原煤,从 150 °C 后,加氢煤样就有比较明显的热失重速率峰,表明经过加氢处理后煤样中低分子化合物增多,反应性大幅提高。

通过比较加氢后煤样和煤与塑料共混加氢反应后煤的 TG 曲线和 DTG 曲线发现,煤与塑料共混加氢反应后煤的失重率小于加氢煤,同样在 DTG 曲线上,煤与塑料共混加氢反应后煤的 DTG 峰也小于加氢煤的 DTG 峰,这与加氢煤和煤与塑料共混加氢反应后煤的红外光谱谱图分析结果是完全吻合且相关联的,煤与塑料共混加氢反应表现出塑料的加入减弱了对煤的加氢效果。

2.3 加氢反应后气体产物气相色谱分析

反应冷却后反应釜内气体样品经色谱分析可知,气体产物主要为甲烷、乙烷、丙烷、丙烯烃类气体、一氧化碳及二氧化碳。褐煤含有各类含氧官

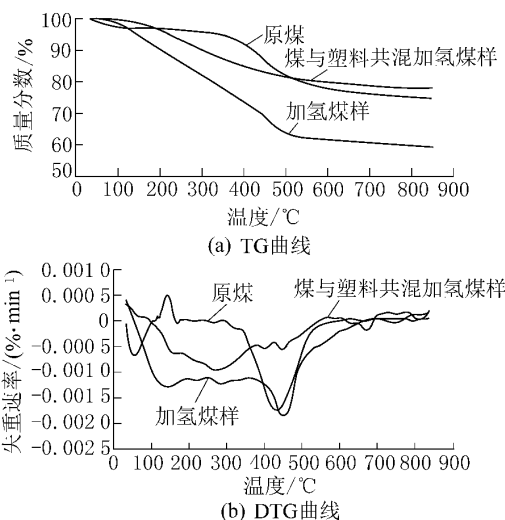


图2 原煤、加氢煤样和煤与塑料共混加氢煤样 TG 和 DTG 曲线

能团,如羧基、羰基、酚羟基和甲氧基等,二氧化碳产生的温度较低,煤中羧基在 200 °C 就可以发生热分解释放出二氧化碳;一氧化碳的释放温度略高,所以加氢反应后气体中的含氧气体来源于煤的热解。褐煤化学结构活泼,其热解温度较低,在 300 和 350 °C 加氢反应条件下,能够产生甲烷、乙烷、丙烷、丙烯等烃类气体,特别是在加氢条件,相对分子质量小的自由基碎片容易获得氢自由基稳定下来,形成各类烃类气体。比较 300 °C 和 350 °C 加氢反应后气体的分析结果,350 °C 加氢反应条件下形成的烃类气体含量要高于 300 °C 加氢反应形成的气体。相比加氢试验,350 °C 煤与塑料共混加氢试验的气体产物甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯含量显著增加,其中甲烷含量增加最为明显。在 350 °C 时聚丙烯达到了活泼热分解温度,塑料在该条件下会发生裂解,产生大量的裂解自由基碎片,与氢自由基以及煤热解产生的自由基碎片结合生成气体,主要为 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 等低碳烃^[9-10]。

2.4 加氢反应后煤黏结指数变化

从表 2 加氢反应后煤的黏结指数测定结果可以发现,元宝山褐煤在未加氢前,其黏结指数是零,在元宝山褐煤挥发分测定过程中也发现,其焦渣特征序号是 1,即全部是粉末,没有相互粘着的颗粒。300 和 350 °C 加氢反应后,其黏结指数分别为 9.47 和 14.44。黏结性强的煤,如焦煤、肥煤,其化学结构的宏观表现是高氢碳比和低氧碳比。煤的化学结构是以芳香稠环为主体的大分子网络结构,

此外还较均匀地分散嵌布着相对分子质量在 500 左右及 500 以下的以烃类化合物为主的低分子化合物，煤中低分子化合物对煤的黏结性质有重要影响^[11-13]。加氢后会改变煤的芳香环侧链脂肪烃和低分子化合物的组成和含量，煤化学结构中氢的引入和含氧官能团的分解，氢碳比会增大，而氧碳比会减小，因此，元宝山褐煤经过加氢反应后，其黏结性有了显著的改善。

表 2 加氢改性后煤的黏结指数

煤样	黏结指数
原煤	0
加氢改性后的煤 (300 ℃)	9.47
加氢改性后的煤 (350 ℃)	14.44
煤与塑料共混加氢反应后的煤 (300 ℃)	7.25
煤与塑料共混加氢反应后的煤 (350 ℃)	1.86

在 300 和 350 ℃ 条件下，煤与塑料共混加氢反应后煤的黏结性虽然比原煤好，但与未添加塑料的加氢煤相比，都有不同程度的降低，这表明塑料的添加对煤加氢改善煤黏结性带来了消极影响。塑料的添加带来了竞争性协同效应，从加氢试验结果来看，350 ℃ 时添加塑料加氢煤的黏结指数降低更明显。聚丙烯热分解温度约为 350 ℃，聚丙烯热分解产生的大量自由基碎片从递氢溶剂中夺取氢的效应要明显强于反应温度为 300 ℃ 时，因此 350 ℃ 添加塑料加氢后煤的塑性明显降低。另一方面，从物理过程来说，聚丙烯熔融以及分解后产生的大量自由基碎片获取氢稳定后生成了液体，研究结果表明^[14]，在四氢萘溶剂和氢气提供压力条件下单独液化聚丙烯，在 430 ℃ 时其液化油产率为 88.7%，这些液体将部分煤粒包裹在里面，对煤加氢反应的传递过程起到阻止作用，不利于煤塑性的改善。

3 结 论

1) 褐煤在 8 MPa 氢气、300 和 350 ℃ 条件下加氢反应 3 h 后使褐煤结构发生明显改变，煤结构中脂肪结构明显增多，其热解反应性显著提高；在相同反应条件下，煤与塑料共混加氢反应所释放的气体中烃类气体含量增加明显，反应后煤结构中脂肪烃含量和热解反应性也有提高，但与未添加塑料加氢反应后煤相比，煤结构中脂肪结构的增加幅度减小，聚丙烯的添加对褐煤加氢反应有消极影响。

2) 300 和 350 ℃ 加氢反应后，褐煤的黏结指

数从 0 分别提高到 9.47 和 14.44；在同样的加氢反应条件下，煤与塑料共混加氢反应后煤的黏结性虽然比原煤要好，但与未添加塑料的加氢煤相比，都有不同程度的降低。

3) 在褐煤加氢过程中，聚丙烯的添加对褐煤加氢反应的消极影响是明显的，其原因是聚丙烯热分解产生的自由基从富含氢的物质中获取氢，与煤获取氢产生了竞争，添加塑料后反应产生的更多液体将部分煤粒包裹，这对煤加氢反应的传递过程有阻止作用。

参考文献：

[1] 董洪峰,云增杰,曹勇飞. 我国褐煤的综合利用途径及前景展望 [J]. 煤炭技术,2008,27 (9): 122-124.

[2] 虞继舜. 煤化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社,2000.

[3] 王东升,黄 澎,白向飞. 低变质烟煤加氢增塑改质的试验研究 [J]. 煤炭科学技术,2008,36 (7): 104-106.

[4] 田福军,李保庆,李 文. 煤与废塑料共焦化基础研究 II: 煤与塑料共热解的热行为 [J]. 燃料化学学报,1999,27 (2): 165-169.

[5] Sakurovs R. Interactions Between Coking Coals and Plastics During Co-pyrolysis [J]. Fuel,2003,82 (15/17): 1911-1916.

[6] Nomura S J, Kato K J, Nakagawa T, et al. The Effect of Plastic Addition on Coal Caking Properties During Carbonization [J]. Fuel,2003,82 (14): 1775-1782.

[7] Viver L, Barriocanal C, Alvarez R, et al. Effects of Plastic Wastes on Coal Pyrolysis Behaviour and the Structure of Semi-cokes [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2005,74 (1/2): 327-336.

[8] Dominguez A, Blanco C G, Barriocanal C, et al. Gas Chromatographic Study of the Volatile Products from Co-pyrolysis of Coal and Polyethylene Wastes [J]. Journal of Chromatography A,2001,918 (1): 135-144.

[9] 石葆莹,揣成智. 聚丙烯塑料及其废料裂解制燃料油的研究 [J]. 化工科技,2008,16 (2): 29-32.

[10] 赵 鸣,李凤起,朱诚身. 废塑料-煤共处理液化的研究进展 [J]. 高分子通报,2000,3 (1): 80-84.

[11] 高晋生,周霞萍. 煤中的低分子化合物及其在煤转化中的作用研究 [J]. 煤炭转化,1992,15 (3): 51-55.

[12] Shui H F, Zheng M D, Wang Z C, et al. Effect of Coal Soluble Constituents on Caking Property of Coal [J]. Fuel,2007,86 (10/11): 1396-1401.

[13] 秦志宏,袁新华,宗志敏,等. 煤中致粘组分与不粘组分 [J]. 煤炭转化,1998,21 (3): 47-50.

[14] 王 力,倪献智. 煤与废塑料共液化及其供氢作用的研究 [J]. 青岛科技大学学报,2003,24 (4): 340-343.