

研究论文

族组分对原煤流动性的影响及其作用机制

卜良辉^{1,2}, 秦志宏^{1,2}, 李祥^{1,2}

(1. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116)

摘要: 为了研究煤族组分含量及热解特性与原煤热解流动性的关系, 将炼焦煤全组分分离后各族组分收率 Y_{DMC} 、 Y_{LMC} 、 Y_{HC} 、 Y_{LC} 和疏中质组奥阿膨胀度 $(a+b)_{LMC}$ 对 $\lg F_{wa}$ 进行多元线性回归, 采用逐步回归分析法解释变量的筛选, 并从族组分组成结构角度解释了不同族组分对原煤流动性的作用机制。结果显示: 重质组在原煤中起到“骨架”作用, 是阻碍原煤流动性的主要组分, 其含量是影响煤流动性的决定性因素; 密中质组虽然是促进煤流动性的主要组分, 但其含量对原煤流动性只起到辅助作用。对原煤流动性来说, 只需要适当的密中质组产生胶质体液相起到“润滑”作用即可; 密中质组与重质组间存在一定的协同作用共同决定了原煤流动性, 而轻质组含量、疏中质组含量及其性质(膨胀性)对原煤流动性没有显著影响。

关键词: 煤族组分; 组成结构; 热解特性; 煤热解流动性; 作用机制

中图分类号: TQ530.2

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2018)01-0038-07

Effect of coal group components on pyrolysis fluidity of raw coal and its mechanism

BU Lianghui^{1,2}, QIN Zhihong^{1,2}, LI Xiang^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization (Ministry of Education), China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Y_{DMC} 、 Y_{LMC} 、 Y_{HC} 、 Y_{LC} and $(a+b)_{LMC}$ were related to $\lg F_{wa}$ by means of multiple linear regression in order to study the relationship between coal group components and their pyrolysis characteristics with pyrolysis fluidity of raw coal. Stepwise regression analysis was used to explain selection of variables and mechanism of different group components on the fluidity of raw coal was clarified from the component and structure of coal group components standpoint. Results show that heavy component plays a skeleton role in raw coal and it is the main component hindering the fluidity of raw coal. Content of heavy component is the decision factor affecting the fluidity of raw coal. Content of dense medium component only plays an auxiliary role in the fluidity of raw coal although the dense medium component is the main component to promote the fluidity of raw coal. Moderate dense medium component is necessary to produce moderate fluid phase to play a lubrication role. There is synergistic effect between dense medium component and heavy component, which determines the fluidity of raw coal, while light component and loose medium component have no significant influence on the fluidity of raw coal.

Key words: coal group components; component and structure; pyrolysis characteristics; fluidity of coal; mechanism

0 引言

流动性和膨胀性是表征炼焦煤结焦过程热解特

性的重要指标, 直接影响了炼焦煤的成焦效果^[1]。基氏流动度作为表征原煤热解流动性(简称原煤流动性)的重要指标之一, 在国外特别是日本、澳大利

收稿日期: 2017-12-18; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2018.01.007

基金项目: 国家自然科学基金煤炭联合基金资助项目(U1361116); 国家自然科学基金资助项目(51674260)

作者简介: 卜良辉(1993—), 男, 河南新乡人, 硕士研究生, 研究方向为炼焦配煤方法。通讯作者: 秦志宏(1963—), 男, 安徽安庆人, 教授, 博士, 研究方向为煤结构、煤全组分分离与应用、物质分离、煤基炭素材料。E-mail: qinzh1210@163.com

引用格式: 卜良辉, 秦志宏, 李祥. 族组分对原煤流动性的影响及其作用机制[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(1): 38-44, 49.

BU Lianghui, QIN Zhihong, LI Xiang. Effect of coal group components on pyrolysis fluidity of raw coal and its mechanism[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1): 38-44, 49.

亚、美国、加拿大等应用较为广泛,常作为重要的煤质指标之一用于炼焦配煤和焦炭质量预测模型的构建^[2-6]。随着我国配煤技术的发展,近年来,国内也相继有科研工作者将基氏流动度作为配煤指标之一进行焦炭质量预测模型的构建,且取得了较好的效果^[7-8]。目前,国内外对煤流动性的研究包括:添加物或煤的氧化对煤流动性的影响^[9-11]、混合煤流动性的预测^[12-14]、基氏流动度测定过程中的影响因素^[15-17]、煤流动性与煤阶或其他煤质指标之间的相关性^[18-20],从煤族组成角度研究影响煤流动性的内在因素鲜见报道。

秦志宏等^[21]通过萃取反萃取的方法将煤全组分分离为四大族组分,研究表明不同族组分的黏结指数 G 存在极大差异,且各族组分含量及性质对原煤 G 有不同的贡献^[22]。同种煤样不同族组分间的组成结构存在明显差别,而不同煤样的同种族组分

组成结构间则存在极高的统一性^[23]。本文研究原煤流动性与煤族组分含量及其组成间的关系,以期对炼焦配煤和焦炭质量预测提供理论参考。

1 试 验

1.1 样品制备及煤质分析

选用6种经过分选后的炼焦煤作为研究对象,分别为童亭肥煤(TT)、白龙1/3焦煤(BL)、大有主焦煤(DY)、大榭肥煤(DX)、鑫磊主焦煤(XL)和裕城肥煤(YC)。按照要求分别粉碎至相应的粒度:①用于工业分析测定的煤样粒径小于0.2 mm;②用于基氏流动度测定的煤样粒径小于0.425 mm,且小于0.2 mm的细粉少于最后试样的50%;③用于全组分分离的煤样粒度约为0.1 mm。煤样的工业分析严格按照GB/T 212—2008执行,其工业分析和元素分析数据见表1。

表1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

煤样	工业分析						元素分析			%
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}^*	N_{daf}	S_{daf}	
TT	1.17	7.01	32.52	67.48	87.08	5.88	4.88	1.77	0.37	
BL	0.82	8.95	32.67	67.33	86.52	5.52	5.54	1.61	0.81	
DY	0.71	10.44	25.43	74.57	88.86	5.23	2.96	1.48	1.46	
DX	0.46	10.75	32.60	67.32	88.41	5.86	3.49	1.61	0.63	
XL	1.34	7.60	27.65	72.35	87.52	5.37	3.40	1.50	2.21	
YC	0.68	8.69	37.13	62.87	86.24	6.06	5.09	1.63	0.98	

注:*表示由“差减法”得到。

1.2 仪器设备及试剂

主要仪器设备:煤全组分分离系统(中国矿业大学),CTM-300型马弗炉(徐州威科科技有限公司),OTF-1200X高温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司),CTA500奥阿膨胀度测定仪(徐州威科科技有限公司),JS-PL2010型基氏流动度测定仪(江阴市南闸热工仪表有限公司)。

主要试剂:二硫化碳(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),N-甲基-2-吡咯烷酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.3 煤全组分分离

通过 CS_2/NMP 混合溶剂(体积比1:1)对6种炼焦煤进行全组分分离^[21],将煤样分离为密中质组(dense medium component, DMC)、疏中质组(loose medium component, LMC)、重质组(heavy com-

ponent, HC)和轻质组(light component, LC),其收率见表2。

表2 全组分分离后各族组分收率

Table 2 Yield of group components of coal samples

样品	$Y_{DMC,daf}$	$Y_{LMC,daf}$	$Y_{HC,daf}$	$Y_{LC,daf}$	%
TT	9.96	29.33	52.80	1.43	
BL	9.00	19.66	63.62	1.09	
DY	8.42	12.59	72.94	1.31	
DX	15.53	23.84	58.53	1.04	
XL	11.46	20.48	65.33	0.71	
YC	11.94	26.79	59.15	1.27	

1.4 表征方法

1.4.1 原煤基氏流动度

煤样基氏流动度测定方法严格按照GB/T

25213—2010 执行,除了最大流动度 $\lg MF$ 外,还可获得 5 个特征参数:初始软化温度、最大流动度温度、最后流动温度、固化温度和塑性范围。不同煤种的基氏流动度曲线如图 1 所示。

最大流动度 $\lg MF$ 仅代表基氏流动度曲线顶点处所对应的流动度值,只能代表胶质体的最佳质量,为表达胶质体阶段的整体状态,采用加权平均流动度 $\lg F_{wa}$ ^[24] 来表示煤样在胶质体阶段的整体流动性。表 3 为各煤种原煤样品的基氏流动度特征参数。

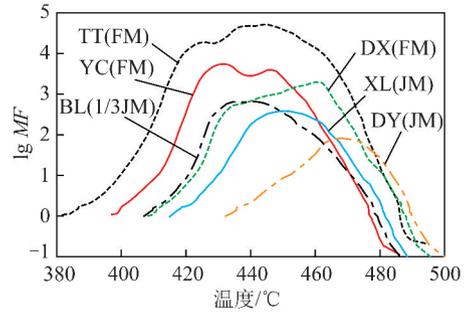


图 1 6 种煤样的基氏流动度曲线

Fig. 1 Gieseler fluidity curves of six coal samples

表 3 煤的基氏流动度特征参数

Table 3 Gieseler fluidity features of six coal samples

样品	初始软化温度/°C	最大流动度温度/°C	最后流动温度/°C	固化温度/°C	塑性范围/°C	$\lg MF$	$\lg F_{wa}$
TT	384	443	486	494	110	4.69	4.40
BL	407	441	479	487	80	2.81	2.60
DY	433	468	491	500	67	1.92	1.46
DX	409	454	487	495	86	3.22	2.90
XL	416	450	482	489	73	2.60	2.28
YC	400	433	476	486	86	3.72	3.28

1.4.2 疏中质组奥阿膨胀度

煤的膨胀度是指煤样干馏时其体积发生膨胀或收缩的程度。它能够反映煤在生成胶质体期间的析气速度和胶质体的不透性,与煤的岩相组成有密切关系。炼焦煤的膨胀能够在内部产生一定的压力,有利于煤粒间的相互接触和融合。而疏中质组在单独热解过程中主要表现为膨胀现象^[22],故按照 GB/T 5450—2014 测定了疏中质组的奥阿膨胀度。图 2 显示不同煤种的疏中质组膨胀性能不同,它在煤热解过程中所产生的膨胀现象有可能影响原煤的流动性能。

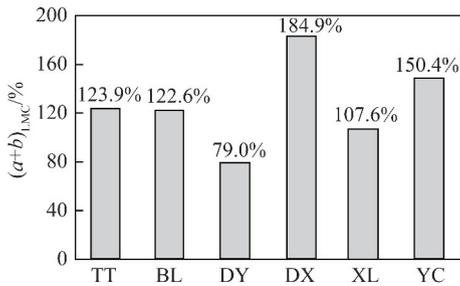


图 2 疏中质组的奥阿膨胀度

Fig. 2 Audibert-Arnu dilatometer of LMC

2 结果与讨论

2.1 煤族组分对原煤流动性的影响

同种煤的不同族组分表现出不同的热解特性,

而不同煤种的同一族组分表现为相似的热解特性^[22]。不同煤种的密中质组热解时均表现出极强的流动性,在基氏流动度测定中达到测定仪的上限,且易损坏测定仪,不同煤种密中质组的流动性难以区分;不同煤种的重质组在基氏流动度和奥阿膨胀度测定过程中均表现为不流动和不膨胀;疏中质组热解时主要表现为膨胀性,不同煤种的疏中质组膨胀性能有所不同(图 2);轻质组含量极少(1%左右),常温下是具有黏性的膏状物,不具备测定流动和膨胀特性的条件。因此本文族组分性质只考虑疏中质组奥阿膨胀度 $(a+b)_{LMC}$ 。

为研究族组分含量及性质对原煤流动性的影响,将 1.1 节中 6 种煤样的 Y_{DMC} 、 Y_{LMC} 、 Y_{HC} 、 Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 对 $\lg F_{wa}$ 进行多元线性回归分析。多元线性回归分析中解释变量的筛选主要有向前选择法(Forward)、向后选择法(Backward)和逐步回归法(Stepwise)。向前选择法中变量一旦进入方程就不会被剔除。随着变量的逐个引进,由于变量之间在一定程度上存在一定程度的相关性,可能使已经进入方程的变量不再显著,因此会造成最后的回归方程可能包含不显著的变量。向后选择法从模型中包含所有变量开始,分析工作量较大,实际上有些不重要的变量不必引入。逐步回归法综合了向前和向后选择法,每一

步都要对总方程进行 F 检验,并对已经选入的变量逐个进行 t 检验,当原来引入的变量由于后来变量的引入变得不再显著时,则将其剔除,以保证在引入新变量前回归方程中只含有对因变量影响显著的变量,而不显著的变量已被剔除。因此,逐步回归分析

法可以有效消除自变量间的多重共线性,筛选显著变量获得最优回归方程^[25-26]。

综上所述,本文将采用逐步回归分析法解释多元线性回归分析中变量的筛选,确定对原煤流动性影响显著的变量,建立最优模型,见表4。

表4 逐步回归分析结果

Table 4 Results of stepwise regression analysis

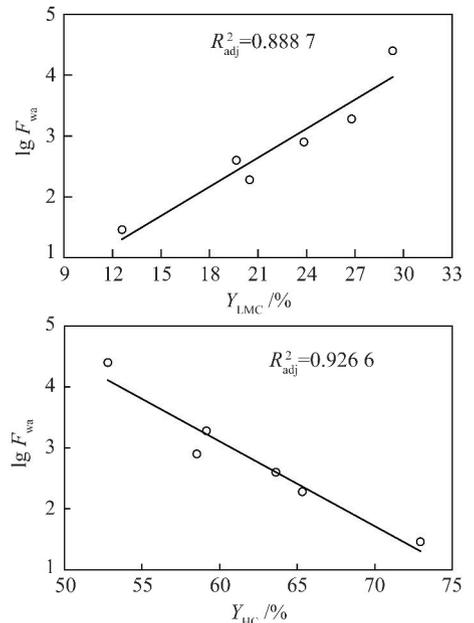
No.	变量显著性 t 检验 ($t-p$)					R^2_{adj}	RMSE	$F-p$
	Y_{DMC}	Y_{LMC}	Y_{HC}	Y_{LC}	$(a+b)_{LMC}$			
1	0.671 0					-0.187 8	1.079 4	0.671 0
2		0.003 1				0.888 7	0.330 4	0.003 1
3			0.001 3			0.926 6	0.268 3	0.001 3
4				0.416 9		-0.037 8	1.008 9	0.416 9
5					0.329 9	0.043 7	0.968 5	0.329 9
6	0.030 4		0.000 4			0.983 7	0.126 4	0.000 1
7		0.756 9	0.280 8			0.905 7	0.304 1	0.013 5
8			0.003 4	0.224 9		0.944 8	0.232 6	0.006 0
9			0.000 8		0.038 0	0.981 2	0.135 8	0.001 2
10	0.055 9	0.390 8	0.074 3			0.984 6	0.122 8	0.009 2
11	0.120 0		0.005 6	0.514 5		0.981 3	0.135 3	0.011 2
12	0.399 3		0.006 1		0.487 8	0.982 0	0.133 0	0.010 8

注:① $t-p$ 为对模型中每个变量进行 t 检验时的伴随概率 p ,当其小于给定的显著水平(0.05)时说明变量显著,且其值越小,变量越显著;② R^2_{adj} 为回归模型的校正决定系数,反映模型的拟合程度,其值越接近 1 说明模型拟合程度越高;③ RMSE 是回归模型的剩余标准差,其值越小越好;④ $F-p$ 为对回归模型进行 F 检验的伴随概率 p ,当其小于给定的显著水平(0.05)时说明模型显著,且其值越小,模型越显著。

一元线性回归(表4中 No. 1~5)结果显示, Y_{LMC} 和 Y_{HC} 与 $\lg F_{wa}$ 间存在良好的线性关系(图3),其 R^2_{adj} 值 $Y_{HC} > Y_{LMC}$; RMSE 值 $Y_{HC} < Y_{LMC}$; F 检验结果显示回归模型的显著性 $Y_{HC} > Y_{LMC}$; t 检验结果显示变量显著性 $Y_{HC} > Y_{LMC}$ 。

在单变量水平上, Y_{HC} 对 $\lg F_{wa}$ 的贡献最大、显著程度最高(No. 3)。

将 Y_{HC} 作为固定因素,另加入 Y_{DMC} 、 Y_{LMC} 、 Y_{LC} 、 $(a+b)_{LMC}$ 作为第2个因素进行二元线性回归(表4中 No. 6~9)。对回归模型显著性来说, Y_{DMC} 、 Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 的引入使得方程的 R^2_{adj} 较 No. 3 分别提高到 0.983 7、0.944 8 和 0.981 2, RMSE 较 No. 3 分别降低到了 0.126 4、0.232 6 和 0.135 8,其中 Y_{DMC} 、 $(a+b)_{LMC}$ 的引入使得 $F-p$ 分别降低到 0.000 1 和 0.001 2,而 Y_{LC} 的引入使得 $F-p$ 增大到 0.006 0,但仍小于 0.05。因此, Y_{DMC} 、 Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 的引入都使得模型更加显著,但其效果 $Y_{DMC} > (a+b)_{LMC} > Y_{LC}$ 。而 Y_{LMC} 的引入使得模型的 R^2_{adj} 降低、RMSE 和 $F-p$ 增大,显然 Y_{LMC} 的引入使得回归模型变得不显著。

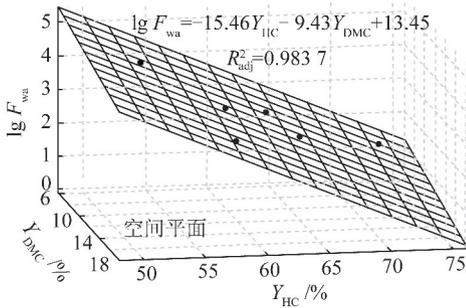
图3 Y_{LMC} 、 Y_{HC} 与 $\lg F_{wa}$ 的一元线性关系Fig. 3 Linear relationships between Y_{LMC} , Y_{HC} and $\lg F_{wa}$

对自变量显著性来说, Y_{DMC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 的 $t-p$ 分别为 0.030 4 < 0.038 0, 均小于 0.05, 而 Y_{LC} 的 $t-p$

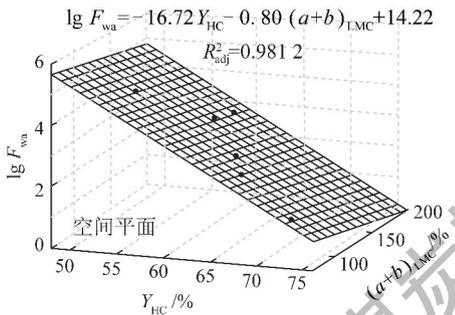
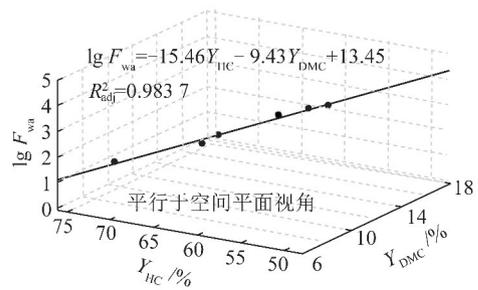
为0.224 9大于0.05, Y_{HC} 的 $t-p$ 均小于0.05。而 Y_{LMC} 的引入后 Y_{LMC} 和 Y_{HC} 的 $t-p$ 分别为0.756 9和0.280 8, 均大于0.05。因此, 在 Y_{HC} 基础上引入第2个变量时, Y_{DMC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 是显著变量, 且其显著程度 $Y_{DMC} > (a+b)_{LMC}$, 而 Y_{LMC} 和 Y_{LC} 是不显著变量。

综上所述, 固定 Y_{HC} 引入第2个变量时, Y_{DMC} 和

$(a+b)_{LMC}$ 是显著变量, 且与 Y_{HC} 组合时 (No. 6 和 No. 9), 对 $\lg F_{wa}$ 的贡献程度为 No. 6 > No. 9。No. 6 和 No. 9 的二元线性回归方程分别为 $\lg F_{wa} = -15.46Y_{HC} - 9.43Y_{DMC} + 13.45$ 和 $\lg F_{wa} = -16.72Y_{HC} - 0.80(a+b)_{LMC} + 14.22$, 其是三维空间内的平面, 具体如图4所示。



(a) NO.6



(b) NO.9

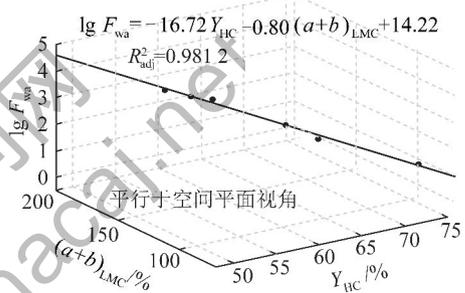


图4 No. 6和No. 9的三维空间图像

Fig. 4 Three-dimensional spatial image of No. 6 and No. 9

根据二元线性回归的结果, 将 Y_{HC} 和 Y_{DMC} 作为固定因素, 分别加入 Y_{LMC} 、 Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 作为第3个因素进行三元线性回归 (表4中 No. 10~12)。对回归模型来说, Y_{LMC} 的引入使得 R_{adj}^2 较 No. 6 的0.983 7提高到0.984 6, Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 的引入使得 R_{adj}^2 较 No. 6 的0.983 7分别降低到0.981 3和0.982 0; Y_{LMC} 、 Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 的引入使得模型 $F-p$ 分别从 No. 6 的0.000 1增大到0.009 2、0.011 2和0.010 8; Y_{LMC} 的引入使 RMSE 从0.126 4降低到0.122 8, 而 Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 的引入使 RMSE 从0.126 4分别增大到0.135 3和0.133 0。可以看出, 虽然 Y_{LMC} 、 Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 的引入使得回归模型的 R_{adj}^2 、RMSE 和 $F-p$ 有所变化, 但变化幅度都非常小, 因此对总的回归模型来说, Y_{LMC} 、 Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 的引入基本不影响回归模型的显著性。

对自变量显著性来说, Y_{LMC} 引入后, 对 Y_{HC} 、 Y_{DMC} 和 Y_{LMC} 三个变量进行显著性检验的结果显示, Y_{HC} 、 Y_{DMC} 的 $t-p$ 分别增大到0.074 3和0.055 9, Y_{LMC} 的

$t-p$ 为0.390 8 \gg 0.05; Y_{LC} 引入后, Y_{HC} 、 Y_{DMC} 的 $t-p$ 分别增至0.005 6和0.120 0, Y_{LC} 的 $t-p$ 为0.514 5 \gg 0.05; $(a+b)_{LMC}$ 引入后, Y_{HC} 、 Y_{DMC} 的 $t-p$ 分别增大到0.006 1和0.399 3 \gg 0.05, $(a+b)_{LMC}$ 的 $t-p$ 为0.487 8 \gg 0.05。因此, 对于三变量水平来说, 在 Y_{HC} 和 Y_{DMC} 的基础上, Y_{LMC} 、 Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 都属于不显著变量, 需剔除。

至此, 逐步回归法解释多元线性回归中变量筛选的过程结束, 回归模型方程中只保留了对因变量影响显著的变量, 剔除了对因变量影响不显著的变量。对因变量影响显著的变量为 Y_{HC} 和 Y_{DMC} , 最优回归模型为 $\lg F_{wa} = -15.46Y_{HC} - 9.43Y_{DMC} + 13.45$ (图4(a))。

2.2 煤族组分对原煤流动性的作用机制

秦志宏等^[22]以5 °C/min的升温速率, 对5 MPa压力下压制成片的疏中质组、密中质组和重质组进行单独热解试验 (终温550 °C), 疏中质组表现出极强的膨胀性, 热解过程中无明显流动现象。其热解

产物极为蓬松,孔结构非常发达,机械强度较低;密中质组则表现出极强的流动性,其热解产物平铺于坩埚底部;重质组则几乎看不出体貌变化。

秦志宏^[23]在构建煤嵌布结构理论模型的过程中对族组分组成结构进行了深入研究,指出煤中重质组是大分子组分,疏中质组是芳族型中分子组分,密中质组是脂族型中分子组分,轻质组是桥联型小分子组分。重质组骨架大分子数量多,密度高,尺度小,充填的赋存型小分子最少。因此其在热解过程中主要发生骨架大分子之间的缩合反应,只产生少量气体而基本不产生液相,热解后产率高达79.79%,故其在热解过程中体积变化极小,不产生膨胀或流动现象。疏中质组骨架大分子数量相对少,密度就会低,尺度大,充填的赋存型小分子多,且疏中质组中赋存的小分子多为芳香族和含氧官能团结构(酚、醇、醚及羰基等),相对分子质量一般小于920^[23]。而对原煤官能团结构分析显示,相对于脂肪族结构,含氧官能团间形成的氢键缔合结构对胶质体液相的贡献并不是主要的,只有适合分子大小的缔合体才能在解离时生成液相,否则在解离时形成气相逸出^[27]。因此疏中质组在热解过程中主要产生气体,小部分适合分子大小的氢键缔合体解离产生少量的胶质体液相与气相配合共同造成了疏中质组极强的膨胀现象并形成强度不高的薄壁泡沫结构;由于骨架结构与重质组相似,但骨架大分子数量少于重质组,赋存型小分子高于重质组,因此疏中质组热解后产率仅次于重质组,达到64.65%;密中质组骨架大分子数量只有1~2个,与重质组和疏中质组存在级差,所以其骨架的密度最小,充填的赋存型小分子最多,且主要是脂肪族类小分子,相对分子质量一般<1 100^[23]。密中质组中赋存较多的脂肪族类小分子热解会产生大量的气相和少量液相物质,其大分子骨架结构具有合适的相对分子质量,相对于前述2个组分也更有利于产生液相,故密中质组热解过程中表现出极强的流动性。在升温过程中,部分液相物质也会分解生成气相物质逸出,因此密中质组热解产率低于重质组和疏中质组,为53.45%;轻质组是含N、O等杂原子的小分子化合物,相对分子质量小于650^[23]。其在热解试验过程中也产生了液相物质,与密中质组液相不同的是,轻质组产生的液相物质在升温过程中大多数分解成为气相逸出,轻质组热解后产率仅为35.93%,且其炭化产物机械强度低于密中质组炭化产物。

虽然密中质组的组成结构决定了其在热解过程中主要产生胶质体液相,但密中质组在对 $\lg F_{wa}$ 的影响上不如重质组,且一元的 $\lg F_{wa}-Y_{DMC}$ 并不具有明显的线性相关性。但当 Y_{DMC} 与 Y_{HC} 相互补充时,使得 $\lg F_{wa}=f(Y_{HC}, Y_{DMC})$ 的二元相关性 R_{adj}^2 达到了0.983 7,且二者都具有明显的显著性, Y_{HC} 和 Y_{DMC} 的 $t-p$ 分别为0.000 4<0.030 4,均小于0.05。而其余变量的引入都会使得模型或变量显著性明显降低。这说明,密中质组虽然在热解过程中主要产生液相,是促进原煤流动性的主要组分,但其含量并不是影响煤流动性的决定性因素,只需要适当的量产生胶质体液相起到“润滑”作用即可;重质组作为热解过程中的惰性组分,主要发生大分子骨架间的缩合反应,在所有组分中起到“骨架”的作用,是阻碍原煤流动性的主要组分,逐步回归分析结果显示重质组是影响原煤流动性的决定性因素;而疏中质组含量虽然仅次于重质组且只产生少量的液相,但与重质组不同的是其在热解过程中会产生较多的气相,主要发生膨胀并形成强度不高的薄壁泡沫结构,在煤热解过程中会受到其余组分的挤压而不断碎裂,在胶质体液相阶段会逐渐转化为断裂的薄壁结构随液相分布于其余组分之间。疏中质组的膨胀会对原煤流动性起到阻碍作用,而在膨胀过程中薄壁结构的不断碎裂又会对原煤流动性起到促进的作用。综合来说其对原煤流动性的促进和阻碍作用达到一种平衡状态,因此其对原煤流动性的综合影响不显著。轻质组含量极少(1%左右),相对分子质量较小,热解过程中大部分分解成气体挥发,因此其对原煤流动性影响不显著。

3 结 论

1) 原煤流动性与族组分含量存在密切关系:将6种煤的 Y_{DMC} 、 Y_{LMC} 、 Y_{HC} 、 Y_{LC} 和 $(a+b)_{LMC}$ 对 $\lg F_{wa}$ 进行逐步回归分析,结果显示只有 Y_{HC} 和 Y_{DMC} 对 $\lg F_{wa}$ 影响显著。 Y_{HC} 是影响煤流动性的关键性因素, Y_{DMC} 作为辅助因素与 Y_{HC} 共同决定了 $\lg F_{wa}$ 。逐步回归分析最优模型为 $\lg F_{wa}=-15.46Y_{HC}-9.43Y_{DMC}+13.45$ 。

2) 从煤族组分组成结构角度解释了各族组分对原煤流动性不同的作用机制:重质组在热解过程中主要发生缩合反应,在所有组分中起到“骨架”的作用,是阻碍煤流动性的主要组分;疏中质组热解时只产生少量的液相,但会产生较多的气相,主要发生膨胀并形成强度不高的薄壁泡沫结构,在其余组分

的挤压下薄壁结构会持续破裂,在胶质体液相阶段逐渐转化为断裂的薄壁结构随液相分布于其余组分之间,其对煤流动性的促进和阻碍作用达到一种平衡状态;密中质组在热解时主要产生液相,在所有组分中起到“润滑”的作用,是促进煤流动性的主要组分;轻质组含量极少且相对分子质量较小,热解过程中大部分分解成气体挥发,因此其对原煤流动性基本无影响。

3)结合逐步回归分析结果和各族组分对原煤流动性不同的作用机制可知:重质组含量是影响煤流动性的决定性因素,密中质组虽然是促进煤流动性的主要组分,但其含量对原煤流动性只起到辅助作用。对原煤流动性来说,只需要适当的密中质组产生胶质体液相起到“润滑”作用即可。密中质组与重质组间存在一定的协同作用共同决定了煤流动性,而轻质组含量和疏中质组含量及其性质(膨胀性)对煤流动性没有显著影响。

参考文献(References):

- [1] 张双全. 煤化学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2009:169-173.
- [2] GOSCINSKI J S. Review of American coal quality and its effect on coke reactivity and after reaction strength of cokes[J]. Journal of Coal Quality,1985,4(1):35-43.
- [3] RYAN B,PRICE J. The predicted coke strength after reaction values of British Columbia coals, with comparisons to international coals[C]//Geological Fieldwork 1992, British Columbia Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources. Columbia: [s. n.], 1993:507-516.
- [4] RYAN B,GRANSDEN J,PRICE J. Fluidity of Western Canadian coals and its relationship to other coal and coke properties [C]//Geological Fieldwork 1997, British Columbia Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, Paper 1998-1. Columbia,1998:27-1-27-17.
- [5] DÍEZ M A,ALVAREZ R,BARRIOCANAL C. Coal for metallurgical coke production; predictions of coke quality and future requirements for cokemaking[J]. International Journal of Coal Geology, 2002,50(1):389-412.
- [6] MENG F Y, GUPTA S, FRENCH D, et al. Characterization of microstructure and strength of coke particles and their dependence on coal properties[J]. Powder Technology,2017,320:249-256.
- [7] 胡德生,吴信慈,戴朝发. 宝钢焦炭强度预测和配煤煤质控制[J]. 宝钢技术,2000(3):30-34.
HU Desheng, WU Xinci, DAI Chaofa. Coke strength prediction and the quality control[J]. Baosteel Technology,2000(3):30-34.
- [8] ZHANG Qun, WU Xinci, FENG Anzu, et al. Prediction of coke quality at Baosteel [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 86(1):1-11.
- [9] PRICE J T,GRANSDEN J F,KHAN M A, et al. Effects of selected minerals on high temperature properties of coke[C]//Proceedings of the 2nd International Cokemaking Congress. Berlin: [s. n.],1992:286-292.
- [10] CLEMENS A H, MATHESON T W. Further studies of Gieseler fluidity development in New Zealand coals [J]. Fuel, 1992, 71(2):193-197.
- [11] 郑明东,李宇航,高志芳,等. 低阶烟煤对常规炼焦煤热塑性影响规律研究[J]. 洁净煤技术,2016,22(4):96-99.
ZHENG Mingdong, LI Yuhang, GAO Zhifang, et al. Influence rule of low-level bituminous on thermoplasticity of conventional coking coal [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4):96-99.
- [12] SAKUROVS R. Direct evidence that the thermoplastic properties of blends are modified by interactions between the component coals[J]. Fuel,1997,76(7):615-621.
- [13] MOCHIZUKI Y, NAGANUMA R, UEBO K, et al. Some factors influencing the fluidity of coal blends; Particle size, blend ratio and inherent oxygen species [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 159:67-75.
- [14] GUELTON N. The prediction of the Gieseler characteristics of coal blends [J]. Fuel, 2017, 209:661-673.
- [15] 王丽华,王文亮. 恒力矩基氏流动度试验方法初步研究[J]. 洁净煤技术,2003,9(4):53-56.
WANG Lihua, WANG Wenliang. Primary study on the test method of constant moment Gieseler fluidity [J]. Clean Coal Technology, 2003, 9(4):53-56.
- [16] 孙会青,齐炜,胡进. 煤的基氏流动度测定标准及测定仪研究[J]. 洁净煤技术,2011,17(6):73-76.
SUN Huiqing, QI Wei, HU Jin. Study on Gieseler plastometer and determination standards of Gieseler fluidity [J]. Clean Coal Technology, 2011, 17(6):73-76.
- [17] 齐炜,孙会青,裴俊丰,等. 影响基氏流动度测定结果的相关因素探讨[J]. 煤质技术,2013(2):33-36.
QI Wei, SUN Huiqing, PEI Xianfeng, et al. Discussion on the factors influencing the determination of Gieseler fluidity [J]. Coal Quality Technology, 2013(2):33-36.
- [18] YOSHIDA T, IINO M, TAKANOHASHI T, et al. Study on thermoplasticity of coals by dynamic viscoelastic measurement; Effect of coal rank and comparison with Gieseler fluidity [J]. Fuel, 2000, 79(3):399-404.
- [19] BARRIOCANAL C, DÍEZ M A, ALVAREZ R, et al. On the relationship between coal plasticity and thermogravimetric analysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 67(1):23-40.
- [20] 任玉明,薛改凤,鲍俊芳,等. 炼焦煤基氏流动度及相关性的研究[J]. 武钢技术,2012,50(3):38-40.
REN Yuming, XUE Gaifeng, BAO Junfang, et al. Study on Gieseler fluidity of coking coal and correlation [J]. Wuhan Iron and Steel Corporation Technology, 2012, 50(3):38-40.

- of coal pyrite crystal lattice defects and floatability[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(4): 997-1003.
- [7] 郑云婷,程宏志,石焕. 长焰煤表面性质及其对可浮性的影响[J]. 选煤技术, 2016(2): 11-15.
ZHENG Yunting, CHENG Hongzhi, SHI Huan. The surface property of long flame coal and its effect on floatability of such coal[J]. Coal Preparation Technology, 2016(2): 11-15.
- [8] 张祥峰,孙伟. 阴阳离子混合捕收剂对异极矿的浮选作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 499-505.
ZHANG Xiangfeng, SUN Wei. Flotation behaviour and mechanism of hemimorphite in presence of mixed (cationic/anionic) collectors [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 499-505.
- [9] 武薇,童雄. 简述浮选药剂进展和应用[J]. 矿产综合利用, 2011(5): 3-6, 14.
WU Wei, TONG Xiong. Brief introduction of progress and application of flotation reagent [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2011(5): 3-6, 14.
- [10] AREFI F, ANDRE V, MONTAZER-RAHMATI P, et al. Plasma polymerization and surface treatment of polymers[J]. Pure & Applied Chemistry, 1999, 64(5): 715-723.
- [11] 孟江燕,李伟东,王云英. 低温等离子体表面改性高分子材料研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 86-89.
MENG Jiangyan, LI Weidong, WANG Yunying. Research progress of the surface modification of polymer materials modified by low temperature plasma[J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 86-89.
- [12] 刘涛. 低温等离子体技术在纺织材料中的应用[J]. 现代纺织技术, 2013, 21(1): 60-64.
LIU Tao. Application of low temperature plasmas technology in textile materials[J]. Advanced Textile Technology, 2013, 21(1): 60-64.
- [13] 黄河浪,薛丽丹,卢晓宁,等. 低温等离子体处理对竹片表面胶合性能的影响[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2006, 30(6): 23-26.
HUANG Helang, XUE Lidan, LU Xiaoning, et al. Effects of low temperature plasma treating on bonding strength of bamboo strio surface[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2006, 30(6): 23-26.
- [14] HIRAJIMA T, MORI M, ICHIKAWA O, et al. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with plasma pre-treatment [J]. Minerals Engineering, 2014, 66/67/68: 102-111.
- [15] MAY F, GOCK E, VOGT V, et al. Plasma-modification of sulfides for optimizing froth-flotation properties[J]. Minerals Engineering, 2012, 35(6): 67-74.
- [16] Semenov S A, Fedorova N I, Zaoostrovskii A N, et al. Modification of mongolian coals using a low-temperature oxygen plasma [J]. Solid Fuel Chemistry, 2013, 42(2): 83-87.
- [17] 刘利,崔文权,陈鹏,等. 利用 XPS 研究低温干燥脱水过程中煤的氧化规律[J]. 煤炭技术, 2010, 29(5): 189-191.
LIU Li, CUI Wenquan, CHEN Peng, et al. Study of oxidation rules of coal in low-temperature drying process by XPS method [J]. Coal Technology, 2010, 29(5): 189-191.
- [18] 亢旭,陶秀祥,许宁,等. 微波脱硫中有机氧赋存形态的 XPS 分析[J]. 煤炭技术, 2014, 33(7): 215-217.
KANG Xu, TAO Xiuxiang, XU Ning, et al. XPS analysis chemical forms of organic oxygen in coal before and after microwave desulfurization [J]. Coal Technology, 2014, 33(7): 215-217.
- [19] 麻红顺,刘厚宁,严康. 不同变质程度煤的润湿性研究[J]. 煤炭技术, 2016, 35(8): 119-121.
MA Hongshun, LIU Houning, YAN Kang. Study on different rank of coal wettability [J]. Coal Technology, 2016, 35(8): 119-121.
- [20] 王启,董宪姝,姚素玲. 紫外线对煤表面亲疏水性的影响[J]. 煤炭技术, 2016, 35(5): 314-316.
WANG Qi, DONG Xianshu, YAO Suling. Influence of hydrophobic and hydrophilic on coal surface which functioned by ultraviolet [J]. Coal Technology, 2016, 35(5): 314-316.
- (上接第 44 页)
- [21] 秦志宏,魏贤勇,孙昊,等. 煤全组分族分离的新方法及其意义[C]//中国科协 2005 年学术年会第 20 分会场论文集. 北京: [s. n.], 2005: 371-376.
- [22] QIN Zhihong, LI Xiang, SUN Hui, et al. Caking property and active components of coal based on group component separation [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2016, 26(4): 571-575.
- [23] 秦志宏. 煤嵌布结构模型理论[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(5): 939-958.
QIN Zhihong. Theory of coal embedded structure model [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(5): 939-958.
- [24] 杨光智,姚龙,秦延军,等. 煤热解过程中胶质体流动指数 F 的研究[J]. 煤炭转化, 2016, 39(3): 23-28.
YANG Guangzhi, YAO Long, QIN Yanjun, et al. Study on fluidity index F of gel in process of coal pyrolysis [J]. Coal Conversion, 2016, 39(3): 23-28.
- [25] 满敬鑫,杨薇. 基于多重共线性的处理方法[J]. 数学理论与应用, 2010(2): 105-109.
MAN Jingxuan, YANG Wei. Based on multiple collinearity processing method [J]. Mathematical Theory and Applications, 2010(2): 105-109.
- [26] 林石莲. 多重共线性修正方法的比较与应用研究[D]. 广州: 广东财经大学, 2016.
- [27] 李祥,秦志宏,卜良辉,等. 炼焦煤的官能团结构分析及其黏结性产生机理[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(4): 385-393.
LI Xiang, QIN Zhihong, BU Lianghui, et al. Structural analysis of functional group and mechanism investigation of caking property of coking coal [J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2016, 44(4): 385-393.