

低变质煤结构分析及其与热解焦油产率关联性研究

白翔¹, 邹达^{2,3}, 马凤云^{2,3}, 刘景梅^{2,3}, 钟梅^{2,3}

(1.伊犁师范大学 化学与环境科学学院, 新疆 伊宁 835000; 2.新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;

3.新疆维吾尔自治区煤炭清洁转化与化工过程重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:通过元素分析仪和固体¹³C-NMR 检测 6 种不同低阶煤的组成和结构,采用 Peak-fit 软件对¹³C-NMR 谱图进行分峰拟合并半定量计算煤样中各类型有机碳含量,由 Matlab 数学软件分析了影响焦油产率的有机碳结构类型。结果表明:① WCW、PLQ、JJM、TCG、HG 和 HF 煤样中亚甲基碳分别占总脂碳含量的 34.41%、34.29%、34.01%、44.78%、41.62% 和 49.94%,说明煤样结构中脂肪碳中亚甲基碳含量较多,脂链数 N 均小于 9,说明连接在短链上的支链,主要以脂环侧链形式存在;② HF 煤样的平均亚甲基碳数 $C_n=2.13$,其余均小于 2,WCW 最小,仅为 1.05,说明脂肪族以短链为主,链长一般在 1~3 个碳;③ 影响煤焦油产率的关键因素为亚甲基碳(I_2)、带质子芳碳(I_4)和烷链支链化度(I_7)为辅助因素;二元组合 I_2 和 I_4 表现出良好的线性关系,三元组合 I_2 、 I_5 (酚羟基或醚氧连碳)和 I_7 与焦油产率的关联性最大,其 $R_{adj}^2=0.992$;④ 不同煤样中镜质组含量从 26.10% 增至 82.10%,易断裂桥键数 n 与脱氢含量 W_H 分别从 5.37 增至 8.17、3.24 增加到 5.92,交联桥键数 P_0 越小,交联反应程度越低,易断裂桥键数 n 和脱氢含量 W_H 越大,交联桥键数 P_0 越小,焦油特征指数 X_{tar} 越大,对焦油生成过程越有利。

关键词:低变质煤;核磁共振;热解;焦油产率

中图分类号:TQ530.2

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)04-0090-08

Structure analysis of low rank coal and its correlation with pyrolysis tar yield

BAI Xiang¹, ZOU Da^{2,3}, MA Fengyun^{2,3}, LIU Jingmei^{2,3}, ZHONG Mei^{2,3}

(1. School of Chemistry and Environment, Yili Normal University, Yining 835000, China; 2. College of Chemical and Engineering,

Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 3. Xinjiang Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process Key

laboratory of Autonomous Region, Urumqi 830046, China)

Abstract: The composition and structure of six different low-rank coal samples were determined via elemental analyzer and solid ¹³C-NMR apparatus. The Peak-fit software was used to analyze the ¹³C-NMR spectrum to semi-quantitatively calculate the ratio of different types of organic carbon in coal samples, and the influence of organic carbon types on tar yield was investigated by Matlab mathematical software. The results show that: (1) The content of methylene carbon in WCW, PLQ, JJM, TCG, HG and HF coal samples accounts for 34.41%, 34.29%, 34.01%, 44.78%, 41.62% and 49.94% of the total lipid carbon content, respectively. The content of methylene carbon in aliphatic carbon in coal sample structure is high, and the number of aliphatic chain N is less than 9, which indicates that the branched chain connected on the short chain mainly exists in the form of the alicyclic side chain. (2) The average methylene carbon number of HF coal sample is $C_n=2.13$, the rest are less than 2, WCW is the smallest, only 1.05, indicating that aliphatic group is mainly short chain and the chain length is generally 1-3 carbon. (3) Methylene carbon (I_2) is the key factor that controls the coal tar yield, while proton aromatic carbon (I_4) and proton with alkyl chain branched degree (I_7) are as auxiliary factors. Binary combination of I_2 and I_4 show a good linear relationship with tar yield. The three-element composition of I_2 , I_5 (phenolic hydroxyl or ether oxygen carbon) and I_7 has the greatest relevance of coal tar yield, and its R_{adj}^2 is 0.992. (4) The vitrinite content in different coal samples increases from 26.10% to 82.10%, the number of

收稿日期:2019-11-06;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19110605

基金项目:伊犁师范大学资助项目(2017YSYY11)

作者简介:白翔(1988—),男,新疆伊宁人,硕士研究生,主要研究方向为煤热解。E-mail:xiangzi0009@163.com。通讯作

者:钟梅,副教授。E-mail:zhongmei0504@126.com

引用格式:白翔,邹达,马凤云,等.低变质煤结构分析及其与热解焦油产率关联性研究[J].洁净煤技术,2020,26(4):90-97.

BAI Xiang, ZOU Da, MA Fengyun, et al. Structure analysis of low rank coal and its correlation with pyrolysis tar yield[J].

Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 90-97.



移动阅读

fragile bridge bonds n and the dehydrogenation content W_H increases from 5.37 to 8.17, 3.24 to 5.92. The results show that the smaller the number of crosslinked bridge bonds P_0 is, the lower the degree of crosslinked reaction is, the higher the number of brittle bridge bonds n and the dehydrogenation content W_H is, the smaller the number of crosslinked bridge bonds P_0 is, and the greater the tar characteristic index X_{tar} is, and the more favorable the tar generation process is.

Key words: low-rank coal; NMR; pyrolysis; tar yield

0 引言

煤中有机大分子结构官能团的赋存状态和分布规律直接影响其热解产物^[1-3],因而研究煤的分子结构,对煤的分级分质利用和后续转化过程具有重要的指导意义^[4-7]。研究人员借助 NMR、FTIR 等分析仪器获取煤中有机质的结构信息,用于阐明煤的结构与热解反应性之间的关联规律,结果表明煤结构中有机碳的结构类型对焦油的组成结构有重要的影响^[8-13]。Furimsky 等^[14]基于固体核磁研究了煤阶对焦油产率的影响,发现焦油产率随煤阶升高而降低,当芳香度从 57.0% 增至 86.0% 时,与之对应的热解焦油产率从 13.5% 降至 7.0%。Liu 等^[15]通过固体核磁分析了 4 种煤样结构,将桥头芳碳、 CH_2/CH_3 和氧接脂碳与焦油产率相关联,得到预测焦油产率的线性方程。此外,煤样经预处理后结构发生改变,对焦油产率产生重要影响^[16-17]。刘鹏等^[18]研究表明,煤样经水热预处理后,煤热解焦油产率增加 20% 左右,其原因在于水中氢在煤中发生转移,煤结构中 CH_2/CH_3 含量增加,氧接脂碳含量减少。董鹏伟等^[19]发现,与内蒙古胜利褐煤原煤相比,经 200 °C 和 250 °C 热处理 1 h 后的煤样中芳香氢含量从 28.02% 分别减少至 21.64% 和 22.40%,使焦油中轻油组分含量比原煤焦油提高 60 个百分点。此外,除煤自身有机结构对煤样的热解特性起决定外,研究者发现煤中无机矿物质对热解关联性较大,煤自身含有多种碱土金属、碱金属及过渡金属,研究结果表明这些金属对热解都具有一定的催化作用^[20-23]。此外,煤中有机显微组分中镜质组、壳质组和惰质组在热解过程中相互作用,产生游离的“碎片和基团”,影响热解产物的

生成^[24]。一般煤岩显微组分中壳质组的烯烃和烷烃多于镜质组,且挥发分及 H 含量最高,惰质组最低,镜质组介于两者之间。由于多数煤层壳质体富氢的煤岩组成含量较小,因此煤中镜质组的性质和含量对煤成烃的实际贡献和对煤成油气的控制作用较显著。故在对煤热解转化过程研究中,需综合考虑煤岩组分和煤的分子结构对产物分布的影响。由此可以看出,煤结构与热解焦油产率之间的定量解释尚不完善。本文采用元素分析和固体¹³C-NMR 分析不同镜质组含量的新疆低阶煤的组成和结构参数,利用 Matlab 数学专业软件,通过线性回归方法研究煤中有机质结构参数与焦油产率的关联规律,基于 KO 模型对醚、硫桥键数 P_0 和易断裂桥键数 n 和脱氢含量 W_H 进行量化,进而推测分子结构对焦油产率的影响。

1 试验

1.1 煤样制备

按照镜质组变化顺序选取 6 种代表性煤样,其中五彩湾(WCW)和将军庙(JJM)煤样取自新疆昌吉,皮里青(PLQ)煤样取自新疆伊犁,铁厂沟(TCG)与和丰(HF)煤样取自新疆塔城,哈国 K(HG)煤样来自哈萨克斯坦。将煤样磨至粒径 $\leq 74 \mu\text{m}$,于 105 °C 下干燥 2 h 除去水分,密封干燥保存待用。

1.2 煤样分析

煤样的工业分析根据国标 GB-T 212—2001 测定,其元素含量由元素分析仪测试(Thermo Flash EA-1112, Thermo-Finnegan Corporation),结果见表 1。可以看出, HG 煤样的挥发分最高,为 54.05%, WCW 煤样挥发分最低,仅为 32.72%, HF 煤样的 H/C 最大,为 0.98, PLQ 的 H/C 仅为 0.44。

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/%						煤岩组分/%		
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_d	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_t	H/C	Vitrinite	Inertinite	Exinite
WCW	10.31	4.14	32.72	67.3	78.28	3.58	16.99	0.61	0.54	0.55	26.1	73.3	0.6
PLQ	22.38	4.78	30.01	69.99	79.52	2.90	16.79	0.71	0.08	0.44	38.1	58.7	1.8
JJM	5.42	3.93	34.49	65.51	78.67	4.46	14.95	0.98	0.95	0.68	66.7	32.4	0.6
TCG	5.20	7.91	43.73	56.30	77.02	4.82	15.75	1.01	1.40	0.75	71.8	26.9	1.2
HG	16.80	13.51	54.05	45.95	73.31	5.18	19.70	0.91	0.99	0.85	77.2	13.9	0.4
HF	5.22	15.14	45.42	54.58	77.08	6.29	15.08	1.27	0.27	0.98	82.1	8.8	4.4

煤样固体核磁采用 Varian Inova-400 (美国 Varian 公司) 超导核磁共振谱测定, 固体双共振探头, 转速为 5 kHz, 共振频率为 100.38 MHz, 循环延迟时间 6 s, 碳氢交叉极化接触时间 2 ms, 数据扫描采集共计 9 000。

2 试验结果与讨论

2.1 煤样的¹³C-NMR 结构分析

图 1 为各煤样的¹³C-NMR 谱图。可以看出, 各煤样的谱型相似。根据文献将煤中碳的类型分为脂肪碳区($\delta=0\sim 90$)、芳香碳区($\delta=90\sim 160$)和羰基碳区($\delta=160\sim 220$)组成^[25]。6 种煤样脂肪碳区的峰强度为: WCW<PLQ<JJM<TCG<HG<HF; 而芳香碳区的峰强度呈相反趋势, 羰基碳则无明显变化。为解析

各煤样中碳结构的分布情况, 结合碳结构的化学位移归属, 利用 Peak-Fit 软件对谱图进行分峰拟合处理^[26], 从而获得煤样各类型碳结构的初始分布, 结果见表 2。对各结构参数进行归一化处理, 得到煤中脂肪族和芳碳族、羰基碳结构参数, 见表 3 和 4。

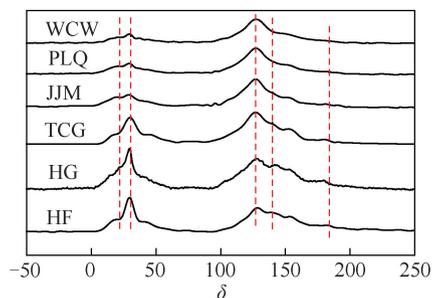


图 1 煤样的¹³C-NMR 曲线

Fig.1 ¹³C-NMR curves of coal samples

表 2 6 种煤样的核磁分析结果

Table 2 Curve-fitted ¹³C-NMR data for 6 coal samples

Carbon functionality	Location	Typical chemical shift δ	Relative content/%					
			WCW	PLQ	JJM	TCG	HG	HF
Aliphatic methyl	<chem>-CH3</chem>	14~16	1.02	1.16	1.36	1.07	1.19	1.38
Aromatic methyl	<chem>c1ccccc1C</chem>	16~22	3.16	3.74	4.36	4.06	4.20	4.79
Aliphatic C(2) Carbon Methylene	<chem>-CH2-CH2-CH3</chem>	22~36	7.87	8.82	9.76	15.1	14.72	16.89
Methine and quaternary carbon	<chem>C</chem>	36~50	4.41	4.83	5.29	6.93	7.20	6.56
Oxy-methylene	<chem>H3C-CH2-O-C/H</chem>	50~60	1.86	1.97	2.07	2.47	2.80	2.39
Oxy-methine	<chem>H3C-CH(O)-C/H</chem>	60~70	1.54	1.59	1.64	1.14	1.69	1.41
Oxy-quaternary	<chem>C-O-C/H</chem>	70~90	3.01	3.61	4.22	2.95	3.57	2.56
Ortho-oxyaromatic protonated	<chem>c1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	100~129	27.05	28.23	29.44	27.14	21.53	19.60
Aromatic protonated	<chem>c1ccccc1</chem>	129~137	11.89	11.47	10.86	10.45	8.24	8.69
Aromatic branched	<chem>c1ccc(C)cc1</chem>	137~148	10.49	10.04	9.59	10.24	10.15	10.2
Oxy-Aromatic carbon	<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	148~165	11.95	10.76	9.56	10.43	11.19	11.06
Carboxyl	<chem>-COOR/H</chem>	165~188	13.18	11.98	10.72	2.03	7.01	8.87
Carbonyl	<chem>C=O</chem>	188~220	2.58	3.38	4.23	5.98	5.51	4.62

由图1可知,在脂碳区, δ 在14、23处出现肩峰,分别归属为脂肪链上的终端—CH₃和芳环上的—CH₃;各煤样谱图中最高峰均出现在 $\delta=22\sim 36$ 范围内,峰值约为29,说明—CH₂的共振信号最强,其含量在脂肪区最多;在 $\delta=36\sim 50$,6种煤样均有较弱的共振信号,可归属于次甲基碳或季碳; $\delta=50\sim 90$ 的化学位移区间,也有弱氧接脂碳的共振信号,表明6种煤样中氧接脂碳数量较少。

表3为各煤样中脂碳的分布情况。可以看出,煤样中脂碳率在22.86%~37.47%,其中WCW最低。WCW、PLQ、JJM、TCG、HG和HF煤样中亚甲基碳分别占总脂碳含量的34.41%、34.29%、34.01%、44.78%、41.62%和49.94%,说明脂碳中亚甲基碳含量较多。HF煤样的平均亚甲基碳数 $C_n=2.13$,其余

均小于2,WCW最小,仅为1.05,说明脂肪族以短链为主,链长一般在1~3个碳之间。WCW、PLQ、JJM、TCG、HG和HF煤样中脂链的支链化度 B_i 分别为19.28%、18.78%、18.43%、20.55%、20.35%和18.23%,且脂链数 N 均小于9,说明连接在短链上的支链,主要以脂环侧链形式存在,HG煤样的支链化度 B_i 较HF高,说明该煤样更易于生成气体产物。

在 $\delta=0\sim 25$ 、45~90和165~220处,均存在气潜力碳,其中 $\delta=0\sim 25$ 为脂甲基碳的化学位移,热解时主要产生CH₄等烷烃气体。由表3可知,各煤样中脂甲基碳 f_{al}^M 含量在4.18%~6.17%。 $\delta=45\sim 90$ 为氧接脂碳,主要包含醇、醚和含氧杂环等结构,WCW、PLQ、JJM、TCG、HG和HF煤样的 f_{al}^O 值分别为6.41%、7.17%、7.93%、6.65%、6.36%和8.06%。

表3 煤样中脂肪族碳计算结果

Table 3 Calculation results of aliphatic carbon in coal samples

煤样	f_{al}	f_{al}^*	f_{al}^M	f_{al}^H	f_{al}^O	C_n	N	B_i
WCW	22.86	34.41	4.18	7.87	6.41	1.05	7.48	19.28
PLQ	24.60	34.29	4.90	8.82	7.17	1.25	7.05	18.78
JJM	25.60	34.01	5.02	9.76	7.93	1.47	6.63	18.43
TCG	33.73	44.78	5.13	15.10	6.56	1.87	8.07	20.55
HG	35.40	41.62	5.39	14.72	8.06	1.86	7.95	20.35
HF	37.47	46.94	6.17	16.89	6.36	2.13	7.89	18.23

注: f_{al} 为脂碳率; f_{al}^* 为亚甲基占脂碳之比; f_{al}^M 为脂甲基碳; f_{al}^H 为亚甲基碳; f_{al}^O 为氧接脂碳; C_n 为平均亚甲基碳数; N 为脂链数; B_i 为烷链支链化度。

表4为各煤样中芳碳的分布情况。WCW、PLQ、JJM、TCG、HG和HF的芳碳率呈递减趋势,由61.38%降至50.01%, f_a^B 从11.89%降至8.24%,说明煤样的芳构化程度逐渐降低,芳香稠环减少。 $X_{BP}=f_a^B/f_a^{CP}$,其值反映了多环的连接方式,WCW、PLQ、JJM、TCG、HG和HF的 X_{BP} 值分别为24.03%、

22.39%、22.35%、21.86%、19.22%和21.27%,均小于33%,说明6个煤样结构中芳环均以迫位缩合为主^[27-28]。

由表4可知,6个煤样的 f_a^P 在9.56%~11.95%,说明煤样中部分氧直接与苯环相连形成酚羟基或醚氧基团。

表4 6个煤样中芳族碳分布参数

Table 4 Distribution parameters of aromatic carbon in six kinds of coal samples

煤样	f_a	f_a^H	f_a^N	f_a^S	f_a^B	f_a^{CP}	f_a^P	f_a^C	X_{BP}	β
WCW	61.38	27.05	34.33	10.49	11.89	49.49	11.95	15.76	24.03	41.71
PLQ	60.05	28.23	32.27	10.04	10.47	49.03	10.76	15.36	23.39	40.87
JJM	59.45	29.44	30.01	9.59	10.86	48.59	9.56	14.95	22.35	39.55
TCG	58.26	27.14	31.12	10.24	10.45	47.81	10.43	8.01	21.86	42.45
HG	51.11	21.53	29.58	10.15	8.24	42.87	11.19	13.49	19.22	49.97
HF	50.01	19.60	29.95	10.2	8.69	40.86	11.06	12.52	21.27	52.57

注: f_a 为芳环碳; f_a^H 为质子化芳碳; f_a^N 为非质子化芳碳; f_a^S 为烷基取代碳; f_a^B 为芳香桥碳; f_a^{CP} 为周碳; f_a^P 为酚羟基或醚氧连碳; f_a^C 为羰基碳; β 为芳环取代度; X_{BP} 为芳香的桥碳与周碳之比。

从图1可以看出, δ 在165~220区间的共振信号明显比脂肪区和芳碳区弱,结合表4可知,煤样中

羧基碳($\delta=165\sim 188$)和醛、酮碳($\delta=188\sim 220$)含量相对较少,且WCW>HF>PLQ>HG>JJM>TCG。

2.2 煤样结构对焦油产率影响因素

基于 Matlab 软件编程,通过多元线性回归将煤样的化学结构参数 $I_1 \sim I_7$ 与煤热解焦油产率 Y 相关联,拟合结果见表 5。线性回归中,添加有效的函数变量可增大拟合度 R^2 ,但未扣除参数变量个数的增

加对其数值的影响。由于 R_{adj}^2 (Adjusted- R^2) 排除了变量个数对拟合关系的影响,其数值仅反映拟合线性方程拟合优度大小,使不同参数变量的优合度具有可比性。因此,将优合度 R_{adj}^2 作为判断原煤结构与其热解焦油产率关联性的依据。

表 5 ^{13}C -NMR 参数与热解焦油产率 Y 相关性多元线性回归分析

Table 5 Multiple linear regression analysis on the relationship between ^{13}C -NMR parameters and tar yield Y value

NO.	Independent variables $x_i (i=1,2,3)$			R_{adj}^2	NO.	Independent variables $x_i, (i=1,2,3)$			R_{adj}^2
	x_1	x_2	x_3			x_1	x_2	x_3	
E ₁	I_1			0.499	E ₃₁	I_1	I_2	I_5	0.868
E ₂	I_2			0.700	E ₃₂	I_1	I_2	I_6	0.905
E ₃	I_3			0.305	E ₃₃	I_1	I_2	I_7	0.795
E ₄	I_4			0.685	E ₃₄	I_1	I_3	I_4	0.019
E ₅	I_5			-0.110	E ₃₅	I_1	I_3	I_5	0.838
E ₆	I_6			0.154	E ₃₆	I_1	I_3	I_6	0.873
E ₇	I_7			-0.224	E ₃₇	I_1	I_3	I_7	0.329
E ₈	I_1	I_2		0.699	E ₃₈	I_1	I_4	I_5	0.769
E ₉	I_1	I_3		0.342	E ₃₉	I_1	I_4	I_6	0.908
E ₁₀	I_1	I_4		0.334	E ₄₀	I_1	I_4	I_7	0.758
E ₁₁	I_1	I_5		0.844	E ₄₁	I_1	I_5	I_6	0.971
E ₁₂	I_1	I_6		0.915	E ₄₂	I_1	I_5	I_7	0.767
E ₁₃	I_1	I_7		0.372	E ₄₃	I_1	I_6	I_7	0.889
E ₁₄	I_2	I_3		0.609	E ₄₄	I_2	I_3	I_4	0.906
E ₁₅	I_2	I_4		0.906	E ₄₅	I_2	I_3	I_5	0.418
E ₁₆	I_2	I_5		0.602	E ₄₆	I_2	I_3	I_6	0.418
E ₁₇	I_2	I_6		0.606	E ₄₇	I_2	I_3	I_7	0.778
E ₁₈	I_2	I_7		0.850	E ₄₈	I_2	I_4	I_5	0.860
E ₁₉	I_3	I_4		0.199	E ₄₉	I_2	I_4	I_6	0.871
E ₂₀	I_3	I_5		0.147	E ₅₀	I_2	I_4	I_7	0.864
E ₂₁	I_3	I_6		0.559	E ₅₁	I_2	I_5	I_6	0.417
E ₂₂	I_3	I_7		0.104	E ₅₂	I_2	I_5	I_7	0.992
E ₂₃	I_4	I_5		-0.009	E ₅₃	I_2	I_6	I_7	0.816
E ₂₄	I_4	I_6		-0.618	E ₅₄	I_3	I_4	I_5	0.064
E ₂₅	I_4	I_7		-0.515	E ₅₅	I_3	I_4	I_6	0.966
E ₂₆	I_5	I_6		0.073	E ₅₆	I_3	I_4	I_7	0.107
E ₂₇	I_5	I_7		-0.501	E ₅₇	I_4	I_5	I_6	-0.359
E ₂₈	I_6	I_7		-0.521	E ₅₈	I_4	I_5	I_7	-0.125
E ₂₉	I_1	I_2	I_3	0.660	E ₅₉	I_5	I_6	I_7	-0.327
E ₃₀	I_1	I_2	I_4	0.879					

注: I_1 为脂甲基碳 (f_{al}^{M}); I_2 为亚甲基碳 (f_{al}^{H}); I_3 为非质子化芳碳 (f_{a}^{N}); I_4 为质子化芳碳 (f_{a}^{H}); I_5 为酚羟基或醚氧连碳 (f_{a}^{O}); I_6 为羰基碳 (f_{a}^{C}); I_7 为烷链支链化度 (B_1)。

通过表 5 中一次变量的线性方程 $Y=f(x_1)$ 的拟

合结果可知 ($E_1 \sim E_7$), I_2 与焦油产率 Y 的线性优合

度 R_{adj}^2 最大,为 0.700。原煤中亚甲基碳的主要存在形式有:独立的长链烷烃和烯烃、链接在某种官能团上的脂肪链、以取代基形式链接在官能团的侧链、结构单元之间的桥键,且脂肪碳-碳键裂解是煤焦油产生的主要来源,因此, I_2 是影响煤焦油产率的首要因素,其他官能团可能存在正协同或负协同作用。

将 I_2 作为固定变量,分别引入 I_1 、 I_3 、 I_4 、 I_5 、 I_6 或 I_7 作为第二参考变量,按照方程 $Y=f(x_1, x_2)$ 进行二元线性回归(表 5 中 E_8 、 E_{14} 、 E_{15} 、 E_{16} 、 E_{17} 、 E_{18})。可见, I_4 和 I_7 加入后 R_{adj}^2 增大,分别从 E_2 的 0.700 增至 E_{15} 的 0.906 和 E_{18} 的 0.850。说明 I_4 和 I_7 对 I_2 有正协同作用,并且 I_4 的协同效应大于 I_7 ; I_1 、 I_3 、 I_5 或 I_6 的加入均使 R_{adj}^2 减小,减小幅度依次为 $I_5 > I_6 > I_3 > I_1$ 。由此推断 I_4 和 I_7 是影响煤焦油产率的辅助因素,对 I_2 的拟合线性方程起修正作用。通过二元线性回归得到

$$Y = 1.696I_2 + 0.757I_4 - 34.94,$$

$$Y = 1.517I_2 - 2.413I_4 + 36.29。$$

将 I_2 和 I_4 作为固定变量,分别引入 I_1 、 I_3 、 I_5 、 I_6 (表 7 中 E_{30} 、 E_{44} 、 E_{48} 、 E_{49} 、 E_{55}) 作为第 3 个参变量进行三元线性回归。 I_1 、 I_5 和 I_6 分别加入方程 $Y=f(x_1, x_2, x_3)$ 时, E_{15} 的 R_{adj}^2 从 0.906 分别降至 0.879 (E_{30})、0.860 (E_{48}) 和 0.871 (E_{49}); 添加 I_3 后, E_{44} 与 E_{15} 的 R_{adj}^2 相等,为 0.906。由此可推断,变量 I_1 、 I_3 、 I_5 和 I_6 对方程 $Y=f(x_1, x_2)$ 无修正作用。煤热解过程中,弱桥键首先断裂,生成自由基碎片,自由基之间的反应活泼, I_4 表示带质子芳碳提供的氢自由基可稳定热解产生的自由基,从而减少自由基之间的缩合反应。但若没有足够的氢与自由基饱和时,自由基之间发生相互聚合形成半焦。因此,以 I_2 为主、 I_4 为辅的二元线性结构组合,在表达形式上更简单,易于操作和应用,可作为一组较为合理的关联焦油产率的辅助方案。

将 I_7 替代 I_4 、 I_2 和 I_7 作为 2 个固定变量,引入 I_1 、 I_3 、 I_5 、 I_6 作为第 3 个参变量进行三元线性回归(表 5 中 E_{33} 、 E_{47} 、 E_{52} 、 E_{53}), 可见, I_1 、 I_3 、 I_6 均使 R_{adj}^2 减小,与 E_{18} 相比分别减少了 6.49%、8.48% 和 4.02%; 而 I_5 的加入使 R_{adj}^2 由 E_{18} 的 0.850 增至 E_{52} 的 0.992, 增加了 16.78%。由表 5 还可以看到,在 $E_1 \sim E_{59}$ 范围内, I_2 、 I_5 和 I_7 的组合与焦油产率的关联性最大,说明在煤热解生成焦油的过程中,焦油产率除了受缩合反应的影响,更受制于交联反应, I_5 代表的 —C—O— 桥键易断裂发生交联反应,其控制热解焦油生成的过程,从而影响最终焦油产率。

2.3 煤样结构参数与焦油产率的关联性分析

原煤结构中 —C—C— 和 —C—O— 桥键, 可通过固体核磁间接测定, 但 —O— 和 —S— 桥键数较难获得。因此, KO 等^[29] 将煤结构与焦油生成特征相关联, 推测得到焦油最大产率的经验公式(式(1)~(5))。通过测定煤中 O 和 S_o 元素含量, 进而计算出交联反应的桥键数 P_0 。此外, 由煤结构中脂肪碳含量可推测出易断裂桥键数 n , 脱氢含量 W_H 由经验公式得出。

焦油生成特征数 X_{TAR} 计算公式为

$$X_{TAR} = \frac{nW_H}{P_0}, \quad (1)$$

$$n = \left[\frac{(1 - f_a)[C]}{12} \right]^{1.8}, \quad (2)$$

$$P_0 = \frac{[O]}{16} + \frac{[S_o]}{32.06}, \quad [O] > 3.5\%, \quad (3)$$

$$P_0 = \frac{[3.5]}{16} + \frac{[S_o]}{32.06}, \quad [O] \leq 3.5\%, \quad (3)$$

$$W_H = \frac{[H]}{1} - \frac{[OH]}{17}, \quad (4)$$

$$[OH] = 33.2 - 0.35[C]^{[30]},$$

式中, n 为易断裂桥键数; P_0 为交联桥键数; W_H 为脱氢含量; $[S_o]$ 近似采用 S_t 全硫含量; $[C]$ 、 $[O]$ 和 $[H]$ 为煤中干燥无灰基 C、O、H 元素含量; $[OH]$ 为羟基含量。

将式(2)~(4)代入式(1)得

$$X_{TAR} = \frac{\left[\frac{(1 - f_a)[C]}{12} \right]^{1.8}}{\frac{[O]}{16} + \frac{[S_o]}{32.06}} \left(\frac{[H]}{1} - \frac{[OH]}{17} \right)。 \quad (5)$$

各煤样的模型参数计算结果见表 6。煤中桥键主要由亚甲基碳、醚键和硫醚键组成。热解过程中, 醚键和硫醚键易发生交联反应, 使焦油产率降低。相关研究认为^[31-32], 交联反应除了控制焦油产率外, 还决定其分子量分布, P_0 越小, 说明在热转化过程中受交联反应的影响越小, 即有利于煤热解生成焦油。热解过程中煤样自身可提供氢自由基来稳定桥键断裂产生的自由基, 抑制自由基相互结合成半焦, 故脱氢量 W_H 值越大, 越利于生成焦油分子。由表 6 可以看出, HF 的脱氢含量 W_H 值最大, 为 5.92, 说明该煤样自身可提供的氢自由基最多, 焦油生成潜力最大。

由表 6 可知, 随镜质组含量增大, 煤样的易断裂桥键数 n 从 5.37 增至 8.17, 说明煤样热解生成焦油前驱体的能力逐渐增强, 同时印证了 HF 煤样结构

中,亚甲基碳含量最多。将结构参数与焦油特征指数 X_{TAR} 相关联(式(5)),可见, X_{TAR} 不仅与煤样大分子网络中的弱桥键 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$) 含量密切相关,而且

还受制于体系自身可提供的氢自由基浓度和交联桥键数。HF 煤样的 X_{TAR} 为 50.93, PLQ 煤样仅为 14.20,初步判定相同热解条件下, HF 煤样的焦油产率最高, PLQ 煤样最低。

表 6 煤样热解模型输入参数

Table 6 Input parameters of the pyrolysis model of coal samples

煤样	镜质组含量/%	P_0	[OH]	W_{H}	n	X_{TAR}
WCW	26.1	1.08	5.80	3.24	5.37	16.12
PLQ	38.1	1.05	5.37	2.58	5.78	14.20
JJM	66.7	0.96	5.67	4.13	5.93	25.41
TCG	71.8	1.02	6.24	4.45	5.96	25.90
HG	77.1	1.26	7.54	4.74	7.20	27.09
HF	82.1	0.95	6.22	5.92	8.17	50.93

煤样 X_{TAR} 与格金焦油产率随镜质组含量的变化如图 2 所示。可以看出,随镜质组含量增加, X_{tar} 与煤样的格金焦油产率均逐渐增加。虽 HG 和 HF 煤样的挥发分产率为 54.05% 和 45.42%, 但两者的焦油产率分别为 11.83% 和 15.8%, 这是由于 HG 煤样的交联程度 P_0 最高, 易生成 H_2O 和 CO_2 , 且支链化度 B_1 较 HF 煤样高, 在热解过程中易生成气体。

参考文献 (References):

- [1] 侯新娟, 杨建丽, 李永旺. 煤大分子结构的量子化学研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(S1): 142-148.
HOU Xinjuan, YANG Jianli, LI Yongwang. Ab initio study of coal structures[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, 27(S1): 142-148.
- [2] 贾建波, 曾凡桂, 李美芬, 等. 煤中芳核侧链模型化合物丁基萘的初次热解[J]. 化工学报, 2009, 60(12): 3082-3088.
JIA Jianbo, CENG Fangui, LI Meifen, et al. Initial pyrolysis mechanism of aliphatic group on aromatic cluster in coal structure by using butyl anthracene as model compound[J]. CIESC Journal, 2009, 60(12): 3082-3088.
- [3] 乔晋红, 赵炜. 以模型化合物吡啶研究煤中氮转化成 HCN 和 NH_3 的机理[J]. 质谱学报, 2005, 26(3): 138-141.
QIAO Jinhong, ZHAO Wei. Formation mechanism of HCN and NH_3 during coal pyrolysis and gasification from fuel N using model compounds pyridine[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2005, 26(3): 138-141.
- [4] 凌丽霞. 杂原子类煤结构模型化合物的热解及含硫化合物脱除的量子化学研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
LING L X. Chemistry study on pyrolysis of coal-related heteroatom-containing model compounds and removal of sulfur containing compounds [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010.
- [5] SIMONS G A. The role of pore structure in coal pyrolysis and gasification[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1983, 9(4): 269-290.
- [6] MIURA S, SILVESTON P L. Change of pore properties during carbonization of coking coal[J]. Carbon, 1980, 18(2): 93-108.
- [7] SINGLA P K, MIURA S, HUDGINS R R, et al. Pore development during carbonization of coals[J]. Fuel, 1983, 62(6): 645-648.
- [8] MIURA K. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 62(2/3): 119-135.
- [9] 张蓬洲, 李丽云, 叶朝辉. 用固体高分辨核磁共振研究煤结构[J]. 燃料化学学报, 1993, 21(3): 310-316.
ZHANG Pengzhou, LI Liyun, YE Zhaohui. Solid state ^{13}C -NMR

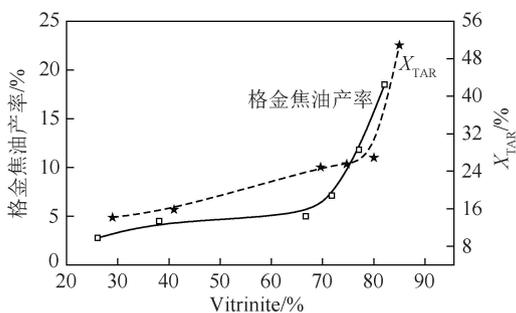


图 2 煤样的最大焦油产率预测

Fig.2 Prediction of maximum tar yield of coal samples

3 结 论

1) 煤样结构中脂肪链以短链为主, 链长一般在 1~3 个碳, 支链化度在 18%~20%, 连接在短链上的支链主要以脂环侧链形式存在, 其煤样结构中芳环的缩合程度较高, 且均以迫位缩合为主。

2) 亚甲基碳是影响煤焦油产率的首要因素, 带质子芳碳和烷链支链化度为辅助因素, 3 者决定焦油的生成潜力, 而氧接脂碳 (I_5 和 I_6) 影响焦油的最终产率。

3) 不同煤样镜质组含量从 26.10% 增至 82.10% 时, 易断裂桥键数 n 与脱氢含量 W_{H} 分别从 5.37 增至 8.17、3.24 增至 5.92; 交联桥键数 P_0 越小, 交联反应程度越低, HF 煤样的焦油产率最高, 为 18.5%。

- study of Chinese coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1993, 21(3): 310-316.
- [10] 谢克昌, 魏贤勇, 王宝俊. 用密度泛函方法研究 N-甲基吡咯烷酮与二硫化碳的反应[J]. *化工学报*, 2004, 55(4): 569-574.
XIE Kechang, WEI Xianyong, WANG Baojun. Study on reaction of N-methyl-2pyrrolidinone with carbon disulfide using density functional theory[J]. *CIESC Journal*, 2004, 55(4): 569-574.
- [11] 魏强, 唐跃刚, 王绍清, 等. ^{13}C -NMR 分析混合酸处理脱灰对永兴褐煤结构的影响[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(4): 410-415.
WEI Qiang, TANG Yuegang, WANG Zhaoqing, et al. ^{13}C -NMR study on effect of demineralization by mixed acid treatment on Yongxing lignite structure [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(4): 410-415.
- [12] 王美君, 付春慧, 常丽萍, 等. 逐级酸处理对锡盟褐煤的结构及热解特性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(8): 906-911.
WANG Meijun, FU Chunhui, CHANG Liping, et al. Effect of fractional step acid treatment process on the structure and pyrolysis characteristics of Ximeng brown coal [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(8): 906-911.
- [13] 梁虎珍, 王传格, 曾凡桂, 等. 应用红外光谱研究脱灰对伊敏褐煤结构的影响[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(2): 129-137.
LIANG Huzhen, WANG Chuan'ge, ZENG Fangui, et al. Effect of demineralization on lignite structure from Yinmin coalfield by FT-IR investigation [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(2): 129-137.
- [14] FURIMSKY E, VANCEA L, BELANGER R. Effect of coal rank on structure of tars from low-temperature pyrolysis of Canadian coals [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research & Development*, 1984, 23(1): 134-140.
- [15] LIU P, ZHANG D, WANG L, et al. The structure and pyrolysis product distribution of lignite from different sedimentary environment [J]. *Applied Energy*, 2016, 163: 254-262.
- [16] SINGLA P K, MIURA S, HUDGINS R R, et al. Pore development during carbonization of coals [J]. *Fuel*, 1983, 62(6): 645-648.
- [17] SAKANISHI K, WATANABE I, NONAKA T, et al. Effects of organic acid pretreatment on the structure and pyrolysis reactivity of coals [J]. *Fuel*, 2001, 80(2): 273-281.
- [18] 刘鹏. 水热处理对低阶煤碳结构及热解行为的作用机理研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
LIU Peng. Research on mechanism of hydrothermal treatment on carbon structure and pyrolysis behavior of low rank coal [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016
- [19] 董鹏伟, 岳君容, 高士秋, 等. 热预处理影响褐煤热解行为研究 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(8): 897-905.
DONG Pengwei, YUE Junrong, GAO Shiqiu, et al. Influence of thermal pretreatment on pyrolysis of lignite [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(8): 897-905.
- [20] 李凡, 张永发, 谢克昌. 矿物质对煤显微组分热解的影响 [J]. *燃料化学学报*, 1992, 20(3): 300-306.
LI Fan, ZHANG Yongfa, XIE Kechang. Effect of the mineral matter on the pyrolysis reaction of coal macerals [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1992, 20(3): 300-306.
- [21] 王永刚, 郑盼盼, 杨萨沙, 等. 酸洗脱矿对胜利褐煤热解过程中 N 迁移转化的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(5): 519-526.
WANG Yonggang, ZHENG Panpan, YANG Sasha, et al. Influence of demineralization using acid wash on N migration and transformation during pyrolysis of Shengli brown coal [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(5): 519-526.
- [22] 周晨亮, 刘全生, 李阳, 等. 固有矿物质对胜利褐煤热解气态产物生成及其动力学特性影响的实验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(35): 21-27.
ZHOU Chenliang, LIU Quansheng, LI Yang, et al. Effects of inherent minerals on the production of pyrolysis gases and the corresponding kinetics for shengli lignite [J]. *Journal of China Electromechanical Engineering*, 2013, 33(35): 21-27.
- [23] SAKANISHI K, WATANABE I, NONAKA T, et al. Effects of organic pretreatment on the structure and pyrolysis reactivity of coals [J]. *Fuel*, 2001, 80(2): 273-281.
- [24] 张永发, 赵玉兰, 谢克昌. 显微组分在热解过程中的相互作用 [J]. *煤炭转化*, 1992, 15(4): 89-92.
ZHANG Yongfa, ZHAO Yulan, XIE Kechang. Interaction between macerals during pyrolysis of coal [J]. *Coal Conversion*, 1992, 15(4): 89-92.
- [25] VERHEYEN T V, JOHNS R B. Structural investigations of Australian coals—III. A ^{13}C -NMR study on the effects of variation in rank on coal humic acids [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(11): 2061-2067.
- [26] LIU P, ZHANG D, WANG L, et al. The structure and pyrolysis product distribution of lignite from different sedimentary environment [J]. *Applied Energy*, 2016, 163: 254-262.
- [27] MIURA S, SILVESTON P L. Change of pore properties during carbonization of coking coal [J]. *Carbon*, 1980, 18(2): 93-108.
- [28] LARSEN J W, PAN C S, SHAWVER S. Effect of demineralization on the macromolecular structure of coals [J]. *Energy & Fuels*, 1989, 3(5): 557-561.
- [29] KO G H, SANCHEZ D M, PETERS W A, et al. Correlations for effects of coal type and pressure on tar yields from rapid devolatilization [J]. *Symposium on Combustion*, 1989, 22(1): 115-124.
- [30] GIVEN P H. Penn state short course on coal [D]. State College: The Pennsylvania State University, 1976.
- [31] MAE K, MIURA K. Kinetics of crosslinking reaction during the pyrolysis of brown coal [J]. *Fuel & Energy*, 2002, 43(4): 278-278.
- [32] SOLOMON P R, SERIO M A, DESPANDE G V, et al. Cross-linking reactions during coal conversion [J]. *Energy Fuels*, 1990, 4(1): 42-54.