

酸化预处理对焦煤可溶有机质组成和结构的影响

王芳芳¹, 张小东^{1, 2*}, 平晓朵¹, 张 硕¹, 刘 晓^{1, 2}

1. 河南理工大学能源科学与工程学院, 河南 焦作 454000

2. 山西能源学院地质与测绘工程系, 山西 晋中 030600

摘 要 为了探究酸化预处理对煤的可抽提物组成及大分子结构的影响, 采用 HCl、HF 对山西古交焦煤进行酸化脱矿物处理, 并选取不同浓度的四氢呋喃(THF)对原煤(RC)及酸化煤(DC)进行溶剂抽提实验, 借助色谱-质谱(GC-MS)、傅里叶红外光谱(FTIR)等现代技术手段, 对比分析了原煤、酸化煤的抽提物组成及抽余物的主要官能团和结构参数的差异。研究表明: 随着溶剂浓度的增加, 原煤和酸化煤的抽提率都有增大的趋势, 酸化后, 煤中矿物质显著减少, 溶剂可渗性增大, 抽提率明显增大, 但酸化预处理对高浓度 THF 抽提率的增加效应不明显, 原因在于高浓度 THF 溶剂已经能较大限度地抽提出焦煤中的可溶离组分, 酸化预处理对可溶离组分的促进作用相对较弱, 所以随着溶剂浓度的增高, 原煤及酸化煤的抽提率差异呈现减小的趋势; 酸化预处理后, 煤样的富氢程度参数(I_1)值明显减小, 比原煤小了 0.61, 随着 THF 浓度的增高, 原煤的 I_1 值先减小后增大, 而酸化煤的 I_1 值先增大再减小, 二者呈现完全相反的趋势; 芳构化程度参数(I_2)和富氧程度参数(I_3)明显增大, 其中 I_2 值是原煤的 2 倍, I_3 值为 11.82, 几乎是原煤的 3 倍, 且原煤经不同浓度 THF 抽提后, 含氧指数 I_3 值表现出先增大后减小的特征, 酸化煤表现出减小的特征; 脂肪结构参数(I_4)明显减小, 仅为原煤的 8%, 其抽余物的 I_4 值均远远低于原煤抽余物; 酸化煤抽提物中杂原子化合物的相对含量极大减少, 降低幅度范围为 83.14%~89.64%, 脂肪烃相对含量显著增大, 是原煤抽提物中脂肪烃含量的 5~26 倍, 主要包括二十烷、二十二烷、二十三烷等直链烃, 其中 C_{19} — C_{23} 占抽提物总成分的 79.17%; 芳香类物质未见于抽提物中, 原煤中也仅见于 100% THF 抽提物中, 相对含量变化不大。研究认为, 酸化预处理对煤中的脂肪结构和含氧化合物影响较大, 对芳香结构的影响相对较小。

关键词 酸化预处理; 煤结构; FTIR; GC-MS

中图分类号: TQ530

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0896-08

引 言

煤是富含有机质和少量矿物质的可燃沉积岩, 其中有机质是煤燃烧和利用的主体, 而矿物质在煤的加工和清洁利用方面会产生不利作用, 如增加运输消耗、腐蚀设备、大量的废渣排放会污染环境等。因此, 为了实现煤炭清洁利用、降低不利因素的影响, 在使用前进行酸化预处理, 可有效脱除煤中的矿物质, 进而降低煤中灰分的质量分数^[1]。煤结构及组成的研究不仅是煤化学研究的重点, 也是实现煤清洁利用的必然要求。现有研究技术主要是利用溶剂抽提的方法, 促使煤中部分有机化合物溶离煤体, 并借助于相关测试手段分析抽提前后煤的组成和结构的变化^[2]。Jorjani 等^[3]利用酸溶

剂除去低阶煤中矿物质后, 发现酸处理对煤本身的化学结构会造成一定程度的破坏; 张小东等^[4]用醋酸(HAc)和氢氟酸(HF)对低阶煤进行预处理后, 发现煤的疏水性增强, 煤-水接触角和表面张力变化明显; Song 等^[5]通过盐酸(HCl)脱去褐煤中矿物质, 发现褐煤中侧链数量增多, 孔隙结构和芳香性遭到破坏; 蒋长宝等^[6]对酸化前后的宜宾白胶煤矿煤进行了等温吸附研究, 发现酸化脱灰后, 煤样比表面积、孔体积增加, 酸化预处理明显提高了煤样的平衡吸附量; 李胜等^[7]发现煤样经酸化处理后, 饱和水状态的核磁共振信号量增加, 残余水状态的信号量降低, 且煤的比表面积和总孔隙体积均增加; 赵云刚等^[8]对伊敏褐煤酸化处理后进行 FTIR 分析, 发现脱灰处理后原煤肩峰变为尖峰, 氢键仍能够大量存在; 刘利宝等^[9]基于固体¹³C-NMR 测试方法, 发现混合酸脱

收稿日期: 2021-01-25, 修订日期: 2021-02-28

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目(U1904126)资助

作者简介: 王芳芳, 1993 年生, 河南理工大学能源科学与工程学院硕士研究生 e-mail: wangfangfang0915@163.com

* 通讯作者 e-mail: z_wenfeng@163.com

灰处理构造煤后,煤中比例增加明显的结构包括脂甲基碳、甲氧基/芳甲氧基碳、桥接芳碳,比例显著减小的结构归属为亚甲基/次甲基碳、环内氧接脂碳、侧支芳碳、质子化芳碳,煤结构受到明显破坏。

综上,以往酸化预处理煤的溶剂抽提实验多是选择低阶煤,针对中、高阶煤的相关实验研究较少。本文以中等变质程度的焦煤为研究对象,通过盐酸(HCl)、氢氟酸(HF)酸化预处理后采用不同浓度四氢呋喃(THF)溶剂进行抽提,借助FTIR和GC-MS等测试方法,对比分析酸化前后抽提物的可溶有机质组成、抽余物的主要官能团和大分子结构参数的差异,以期对中阶煤中易溶离组分的分子结构信息有进一步的认识,为煤的有机组成和结构的理论研究及煤的高值化利用提供借鉴。

1 实验部分

1.1 煤样

煤样采自山西西山矿区古交煤矿井下工作面,为中变质焦煤。实验前,将煤样磨至80~100目,置于105℃的干燥箱内干燥,每隔12h进行称重,直至相邻称重差值小于0.01%,取出置于干燥器内备抽提和酸化预处理实验用。

1.2 酸化预处理

酸化预处理时,将煤粉质量与盐酸(HCl)溶液以1g:10mL的比例进行配比。称量100g煤样放入2000mL烧杯中,并加入浓度5mol·L⁻¹的HCl溶液1000mL,室温下搅拌24h后静置1h,移去上层液体,对下层煤样用去离子水重复洗涤,直至滤液pH值至中性,随后真空干燥12h(真空60℃)得到去碳酸盐的脱灰煤样。依据相同方法,在100g去碳酸盐煤样中加入质量分数40%的HF1000mL,进行搅拌、洗涤、抽滤、干燥等实验处理,得到去硅酸盐的实验样品干燥备用。

1.3 抽提实验

称取焦煤原煤和酸化煤煤样各4组,每组25g,置于500mL烧杯中,按照煤粉质量(g)/溶剂体积(mL)=1:10的比例加入4种不同浓度(浓度分别为25%,50%,75%和100%)的THF溶液250mL,在温度为25℃条件下进行磁力搅拌抽提实验,每组实验进行120h,抽提实验结束后将抽提液进行离心、过滤、浓缩后干燥至恒重,计算抽提率。

溶剂抽提率采用式(1)计算

$$E = \frac{100 \times m_1}{(100 - A_{ad} - M_{ad}) \times m/100} \quad (1)$$

式(1)中: E 为煤样的溶剂抽提率,%; m_1 为萃取物质量, g;

A_{ad} 为空气干燥基灰分产率,%; M_{ad} 为空气干燥基水分含量,%; m 为煤样的质量, g。

1.4 测试与表征

(1) 红外光谱测试实验

抽提前后煤中主要官能团和芳香结构参数是借助德国布鲁克公司的 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪进行。测试前将煤样置于 80℃ 真空干燥箱干燥处理 24 h, 而后将干燥煤样和 KBr 载体以 1:150 的比例混合研磨, 压制成 0.1~1.0 mm 的薄片, 测试范围为 4000~400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次, 为获得高质量的光谱, 对比空白 KBr 32 次扫描背景处理。

(2) GC-MS 实验

GC-MS 解析是在美国 HP GC7890/MS5 975 型气相色谱/质谱联用仪进行。仪器主要参数: 毛细管柱为 DB-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm。载气为高纯氮气, 流速为 1.0 mL·min⁻¹。在不分流模式下温度设置为 250℃, 初始温度为 60℃, 升温速率为 5℃·min⁻¹, 升温至 250℃ 时保持 10 min, 进样量为 1 μL。质谱质量扫描范围为 35~550 u, 采用离子模式(SIM), 电离方式 EI, 离子能量 70 eV, 离子源温度 230℃。

2 结果与讨论

2.1 煤质

为表述方便, 对原煤和酸化预处理的煤样分别以 RC 和 DC 表示, 对其元素组成和工业进行了分析测试, 测试结果见表 1。可以看出, 煤样经酸化预处理后, 灰分与固定碳含量降低, 水分、挥发分相对含量增加, 其中灰分含量降低幅度最大, 从 15.23% 降至 0.43%; 元素组成中, C 和 H 的相对含量减小, O 和 N 相对含量增大。

2.2 酸化预处理对溶剂抽提率的影响

抽提率 E 计算结果见表 2。随着溶剂浓度的增高, 原煤和酸化煤的抽提率都呈现增大的趋势, 且酸化煤的抽提率明显大于原煤。原因在于低浓度 THF 中, 许多游离态或者在较大孔隙中存在的小分子相被溶出, THF 浓度增加, 使得以吸附态存在或存在于小孔中的烃类与大分子结构结合, 呈微孔嵌入态的低分子化合物溶出^[10], 所以原煤及其酸化煤的抽提率呈现不断增大的趋势。煤样经酸化预处理后, 煤中的矿物质以及部分无机盐成分被脱除, 改善了煤中孔裂隙的连通性, 增大了大分子网络结构疏松度, 溶剂可渗性增大, 致使酸化煤的抽提率明显高于原煤。

表 1 煤样的元素及工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analyses of coal samples

Sample	Proximate analysis/(%, daf)					Ultimate analysis/%			
	C	H	O*	N	S	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}
RC	81.10	4.79	12.37	1.32	0.42	0.82	15.23	17.81	82.19
DC	79.05	4.46	14.71	1.34	0.44	0.85	0.43	19.40	80.60

* : by difference

对比发现, THF 浓度分别为 25%, 50%, 75% 和 100% 抽提下, 酸化煤抽提率比原煤分别增加了 275%, 120%, 45% 和 11%, 表明酸化预处理可增大溶剂对煤的抽提率, 促进有机低分子化合物的溶出, 且溶剂浓度越低影响效果越大。

表 2 酸化前后不同浓度 THF 抽提后焦煤的抽提率

Table 2 Extraction rate of coking coal with different concentrations of THF before and after deashing

样品	25%	50%	75%	100%
RC	0.12	0.25	0.42	0.61
DC	0.45	0.55	0.61	0.68

2.3 煤中碳结构的 FTIR 解析

煤样在减去基线后的 FTIR 光谱如图 1 所示。各个煤样的特征吸附带具有相似性, 说明酸化预处理对煤样的表面结构和官能团没有造成显著破坏。考虑到煤结构及其组成成分的复杂性, 某一位置官能团的质量分数在谱图上不能直接估算叠加量, 因此借助于 OMNIC 软件对煤样实验图谱进行 Gaussian 分峰拟合处理, 如图 2 所示。分解重叠的吸收峰, 获取的各煤样官能团相对含量见表 3。结合参考文献^[11], 根据分峰拟合的峰面积分别计算富氢程度参数(I_1)、芳构化程度参数(I_2)、富氧程度参数(I_3)、脂肪结构参数(I_4) 4 个用来表征原煤及酸化煤抽余物的化学结构参数, 见表 4(为方便表述, 原煤经 25%, 50%, 75% 和 100% 四种不同浓度 THF 溶剂抽提后分别用 R-25%, R-50%, R-75%, R-100% 表示。经酸处理后再进行不同浓度 THF 溶剂抽提后分别用 D-25%, D-50%, D-75%, D-100% 表示)。

2.3.1 芳香结构

700~900 cm^{-1} 范围归属于芳香烃 CH 面外变形振动产生的吸收峰、1 545~1 645 cm^{-1} 范围归属于芳烃 C=C 骨架振动产生的吸收峰均是有关芳香类物质的吸收带。芳烃 C=C 骨架振动产生的吸收峰在总含量中占比较高, 可推出芳香 C=C 结构是煤样中有机键的主要存在形式, 该吸收峰在酸化煤中吸收强度更高, 相对含量是原煤的 1.4 倍, 随着 THF 浓度的增加, 其相对含量呈现先增加后减小的趋势。原因可能是煤中的物质经酸化处理后, 部分官能团脱去,

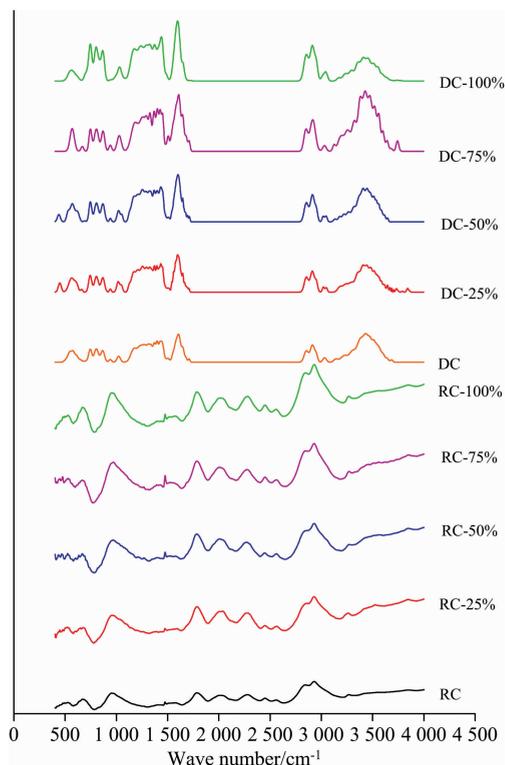
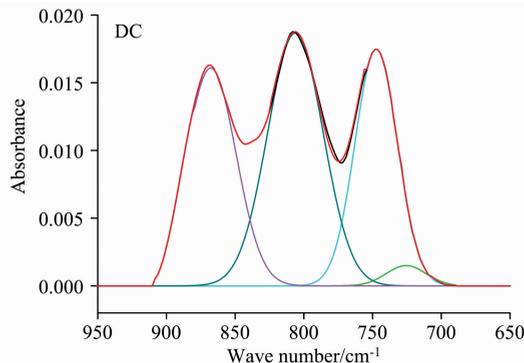
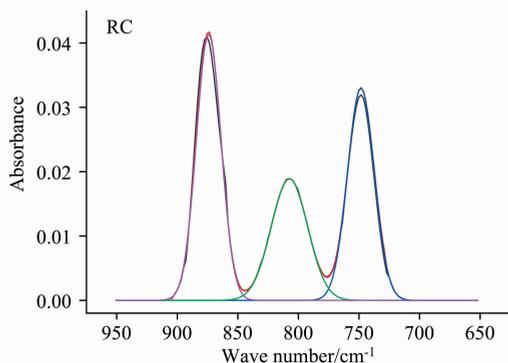


图 1 各煤样的 FTIR 光谱

Fig. 1 FTIR spectra of coal samples

转化为游离的小分子被溶出, 芳环的缩聚程度有所提高, 导致芳香骨架 C=C 的吸收强度有所增大。芳环 CH 面外变形振动产生的 872, 814 和 750 cm^{-1} , 分别对应两个以上相邻、两个相邻和独立的氢原子状态, 被称为 I 类氢原子、III 类氢原子和 IV 类氢原子。III 类氢原子的碳环代表中高级煤的缩聚过程的方向, 可作为判断芳香环缩聚程度的依据^[12]。如图 2 所示, 814 cm^{-1} 处的吸收峰在酸化煤中开始单独出现, 吸收峰强度随着 THF 浓度的升高呈现增大的趋势。结合表 6, 酸化煤的二、三取代芳香烃的含量均比原煤的高, 最为凸出的是在 25% THF 中, 酸化煤的二、三取代芳香烃的相对含量是原煤的 56 倍, 说明酸化预处理过程中部分芳香结构发生了取代反应, THF 对芳香结构的溶解性有所增强, 使得酸化煤的芳香环缩合程度表征参数变大。



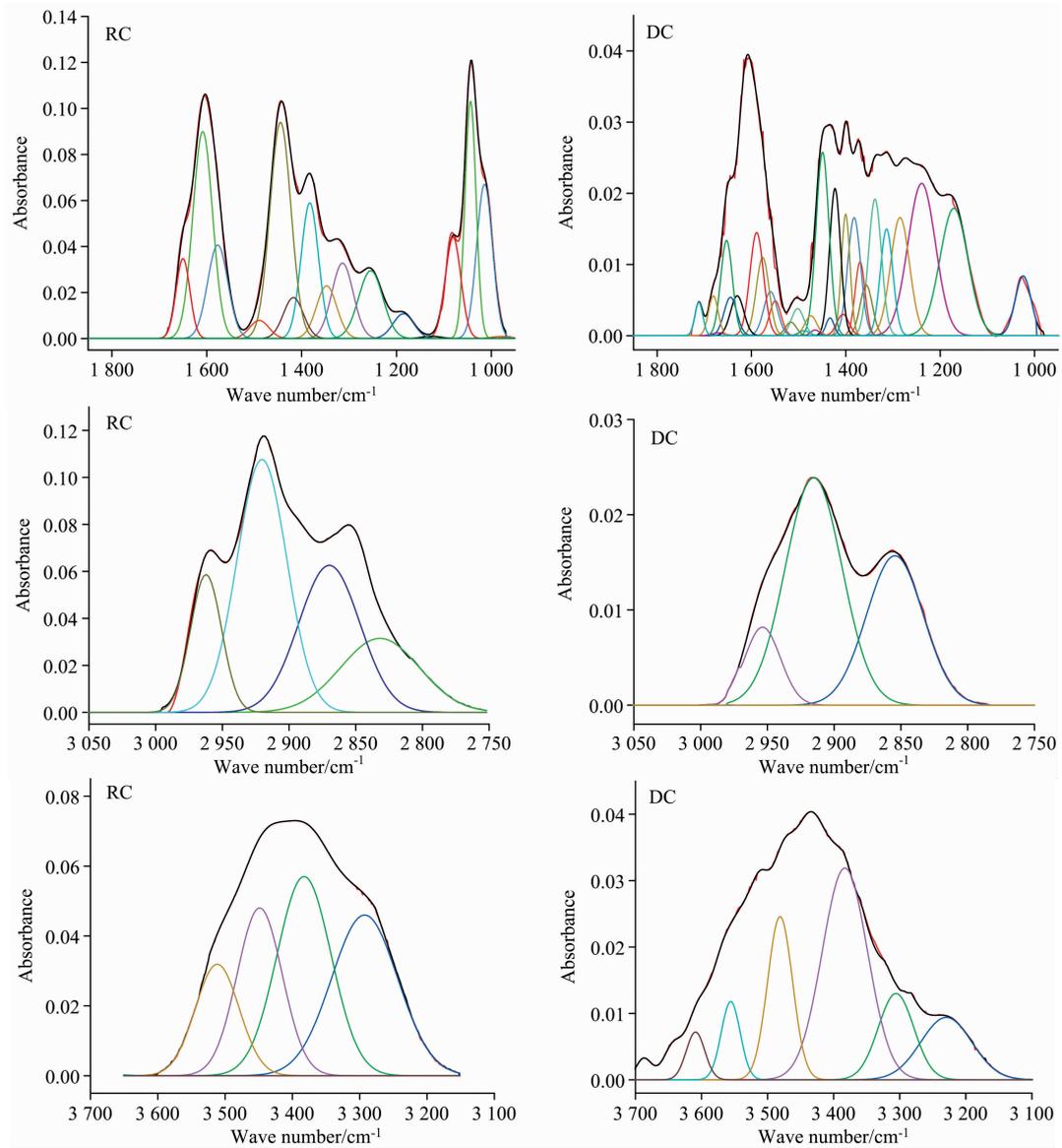


图 2 RC 和 DC 的红外分峰结果

Fig. 2 FTIR curve-fitting results of RC and DC

表 3 各煤样中各官能团相对含量

Table 3 Relative content of each functional group in each coal sample

样品	CH	C=C	CH ₃	CH ₂ , CH ₃	CH ₂	CH ₃	—O—
	700~900 cm ⁻¹	1 545~1 645 cm ⁻¹	1 420~1 350 cm ⁻¹	2 850~2 800 cm ⁻¹	2 943~2 850 cm ⁻¹	2 990~2 943 cm ⁻¹	3 600~3 200 cm ⁻¹
RC	2.92	6.85	3.95	5.93	5.03	1.71	18.46
R-1	5.36	4.28	4.26	4.30	3.56	1.19	10.46
R-2	3.37	2.75	2.78	2.08	2.42	0.25	11.16
R-3	3.77	3.08	2.57	2.10	2.81	0.42	9.76
R-4	11.53	7.13	8.19	8.03	7.13	2.75	12.09
DC	8.14	9.61	5.25	2.80	4.28	0.92	33.15
D-1	7.95	9.54	7.44	2.91	4.32	1.13	26.19
D-2	7.90	10.39	6.01	3.28	4.38	1.13	25.86
D-3	6.48	9.76	5.68	2.83	4.91	1.24	32.95
D-4	14.57	11.96	8.85	4.53	5.17	1.80	17.45

此外,酸化煤的富氢程度参数 I_1 值为 1.86,比原煤小了 0.61,随着 THF 浓度的增高先增大后减小,而原煤的 I_1 值先减小后增大,二者呈现完全相反的趋势。结合 GC/MS 分析结果,酸化煤抽提物中脂肪烃的含量随着 THF 浓度的升高先增大再减小,抽提物中也含有大量的二、三取代烃,因此酸化后富氢程度参数 I_1 值的增大可能是由于酸化过程中部分芳香烃发生了取代反应,使甲基的含量大量增加,可见酸化预处理对煤的芳香结构有一定程度的影响。

2.3.2 含氧官能团

煤中的含氧官能团类型主要有羧基、羟基、羰基和醚氧这四类,红外吸收振动波数范围为 $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 。如图 2 所示,在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 附近归属于煤中无机矿物质的吸收峰在酸化煤的光谱图中明显消失,结合表 1,酸洗预处理后,煤中的灰分脱出率高达 97.2%,说明绝大多数矿物质被脱除。在 $1\ 721\ \text{cm}^{-1}$ 附近归属于羧基和共轭羰基伸缩振动峰在酸化煤中明显存在,说明酸化煤中出现了酸类物质,原因可能是酸化预处理将酸盐中的碱金属离子脱除,通过质子化作用形成了羧酸基团。酸化预处理后, $1\ 350\sim 1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 归属于 CH_3- 的伸缩振动,相对含量由 3.95% 增至 5.25%,增加了 33%。此外,随着溶剂浓度的增加,原煤及酸化煤中此官能团的相对含量差异呈先增大后减小的趋势,可能是酸洗预处理破坏了煤中的脂肪侧链,降低了侧链上取代基团的相对含量,从而使含氧官能团发生了改变。羟基基团的红外吸收振动波数范围是 $3\ 200\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$,包括羟基氢键、环氢键、羟基醚氢键、自缩合羟基氢键、羟基- π 氢键和自由羟基氢键六种羟基吸收峰^[13]。由分峰图可以直观看出,在 $3\ 100\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 整个区域内,酸化煤的峰值远低于原煤峰值,说明酸化预处理对煤中的羟基基团结构有显著影响。从表 4 可以看出,酸化煤的含氧指数 I_3 值几乎是原煤的 3 倍,且经不同浓度 THF 抽提后不断减小。结合图 3、图 4 可知,酸化煤与原煤 I_3 值的差异是煤中杂原子含量变化引起的。原煤抽提物中杂原子化合物相对含量最高,为 82.95%~96.55%,随 THF 浓度的增高呈先减小后增加的特征。酸化煤中杂原子化合物占总含量的 4.92%~9.32%,约为原煤抽提物中杂原子相对含量的十分之一,随 THF 浓度的增高呈先增加后减小的特征。

2.3.3 脂肪碳结构

$2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 归属于煤的脂肪结构的吸收振动,原煤和酸化煤在该区域存在明显的两个吸收峰,分别位于 $2\ 855$ 和 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 附近归属于对称的 CH_2 和不对称的 CH_2 伸缩振动产生的吸收峰。由分峰图可以看出,此区域还包括 $2\ 950$ 和 $2\ 870\ \text{cm}^{-1}$ 附近分别归属于不对称 CH_3 伸缩振动和对称的 CH_3 伸缩振动产生的吸收峰、 $2\ 892\sim 2\ 990\ \text{cm}^{-1}$ 附近归属于 CH_2 和 CH_3 不对称伸缩振动产生的吸收峰^[14]。从表 3 中脂肪结构的相对含量可知,原煤及酸化煤主要以对称的 CH_2 和不对称的 CH_2 伸缩振动为主,其中原煤的脂肪含量较高。煤样中 CH_3 所占的比例较 CH_2 相差较大,说明煤中脂肪类物质主要以长链的形式存在,侧链和支链相对较少。煤样经酸化预处理后, CH_2 和 CH_3 的相对含量略有降低,由此可以看出酸化预处理对煤样的脂肪结构有一定影响。

表 4 焦煤红外光谱特征参数

Table 4 Characteristic parameters of infrared spectrum of coking coal

样品	I_1	I_2	I_3	I_4
RC	2.47	0.20	4.37	2.94
R-1	2.71	0.51	4.63	2.99
R-2	2.27	0.58	6.20	9.68
R-3	2.28	0.58	5.67	6.69
R-4	3.24	0.56	4.72	2.59
DC	1.86	0.99	11.82	0.22
D-1	1.81	0.97	9.01	0.27
D-2	1.88	0.90	7.90	/
D-3	1.82	0.88	6.55	0.29
D-4	1.54	1.13	4.87	0.35

由表 4 可知,酸化煤的芳构化程度参数 I_2 值约是原煤的 2 倍,脂肪结构参数 I_4 值为 0.22,仅是原煤 I_4 值的 8%,说明酸化预处理后煤中的脂肪链长度有所缩短,支链数量有所增加。酸化煤及其抽余物的 I_4 值远远低于原煤,说明酸化作用破坏了煤中的脂肪结构,使其发生脂环化作用,高碳链烃分解,增加了甲基含量,从而呈现出脂肪链长度较短,支链较多的情况。另外,原煤的 I_4 值增加幅度最高为 56.5%,酸化煤的 I_4 值增加幅度最高约为 23%,由此可知,酸化预处理在一定程度上抑制了 THF 溶剂对部分脂环烃的溶解能力。

2.4 抽提物的 GC-MS 解析

用 GC/MS 对各馏分进行定性分析,将所得化合物谱图与 NIST05 标准谱图库进行计算机检索对照,根据置信度或相似度确定化合物的结构,通过 GC/MS 谱图峰面积计算各化合物相对含量占比。抽提物中主要化合物种类见表 5、表 6,抽提物低分子化合物类型及其相对含量见图 3、图 4,抽提物杂原子化合物组成及其相对含量见图 5、图 6。

表 5 RC 抽提物中主要化合物

Table 5 Main compounds in coal extract of RC

化合物	相对含量/%			
	25% THF	50% THF	75% THF	100% THF
1-碘十三烷	3.81	3.84	/	/
甲基环己基二甲氧基硅烷	3.45	3.58	/	3.87
4-乙基十四烷	4.46	1.24	/	/
1,3-二氯丙烷	2.70	/	7.79	/
庚烷	10.41	16.71	7.56	16.08
2,4-二叔丁基苯酚	4.71	4.35	1.71	/
3-乙基二十四烷	0.32	1.78	0.69	1.12
二十七烷	/	/	/	5.35
三乙基磷酸酯	/	7.86	/	4.70
十九烷	/	/	0.79	4.28
9-辛基十七烷	1.92	1.28	0.09	2.57
二乙胺	/	11.86	49.99	6.80
1-环丙基乙醇	13.82	/	/	/
3-甲基曲金剛烷	0.64	/	0.12	0.19

表 6 DC 抽提物中主要化合物

Table 6 Main compounds in the extract of DC

化合物	相对含量/%			
	25%	50%	75%	100%
	THF	THF	THF	THF
2-甲基十七烷	24.25	7.06	/	/
2-甲基十八烷	10.19	8.85	0.09	0.09
2-甲基十五烷	3.00	/	/	/
3-甲基十七烷	1.83	3.41	1.43	/
2-甲基十六烷	9.66	3.62	2.74	/
3-甲基十五烷	5.11	/	/	/
二十三烷	/	/	6.79	/
3-甲基十八烷	1.32	6.69	/	/
丙烷	0.72	1.46	/	/
二十烷	/	3.22	26.40	6.74
十九烷	3.12	26.80	3.11	0.90
己烷	/	/	2.69	0.76
十六烷	6.13	/	/	/
二十二烷	/	0.62	42.87	68.89

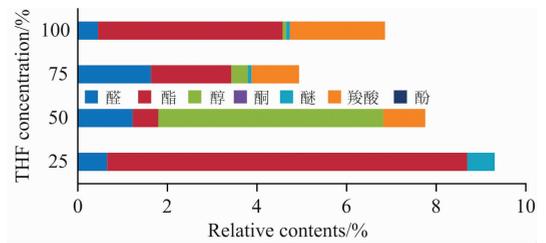


图 6 DC 抽提物杂原子化合物组成及其相对含量

Fig. 6 Composition and relative content of heteroatom compounds in DC extract

可以看出，原煤抽提物主要由脂肪烃、芳香烃和含杂原子化合物组成。杂原子化合物相对含量占总含量的 82.95%~96.55%。其中多数为含氧化合物，有少量的卤代烃、含硫化合物、含氮化合物等；脂肪烃次之，相对含量占总含量的 3.45%~17.05%，多以庚烷、4-乙基十四烷为主；芳香烃仅见于 100% THF 抽提物中，相对含量仅为总含量的 2.04%。酸化煤抽提物主要由杂原子化合物和脂肪烃组成。脂肪烃相对含量为 90.68%~95.08%，是原煤抽提物中脂肪烃含量的 5~26 倍，主要化合物为二十二烷、二十三烷、2-甲基十七烷等直链烃，其中 75% THF 抽提物中 C₁₉—C₂₃ 占抽提物总含量的 79.17%；杂原子化合物占总含量的 4.92%~9.32%，多数为醛类、脂类、醇类。由表 5、表 6 可以看出，酸化煤抽提物中二、三取代烃相对含量较高。在 25% THF 中，其相对含量为 55.36%，约为原煤的 56 倍，并随着 THF 浓度的增高，相对含量逐渐降低。而二十烷、二十二烷等正构烷烃的相对含量，随着 THF 浓度的升高急剧增大，在 25% THF，50% THF，75% THF，100% THF 中，相对含量所占比例分别为 9.97%，32.1%，81.86%，77.29%，相对含量增加幅度最高为 222%。由此可知，酸化煤抽提物中的直链烃含量大大增加，主要为 2-甲基十七烷、二十烷、二十二烷等高碳烷烃。所以推出酸化预处理可能使焦煤骨架中游离的链烃组分更多的被溶解出来，且提高了 THF 对焦煤中高碳烷烃的抽提能力，使得高碳烷烃更多的被溶解出来，从而更大程度地改变煤结构。

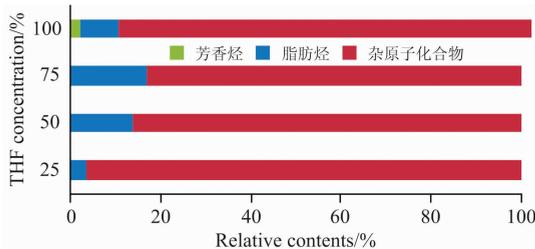


图 3 RC 抽提物低分子化合物类型及其相对含量

Fig. 3 Types and relative contents of low molecular compounds in RC extract

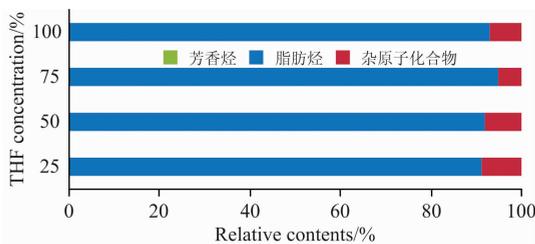


图 4 DC 抽提物低分子化合物类型及其相对含量

Fig. 4 Types and relative contents of low molecular compounds in DC extract

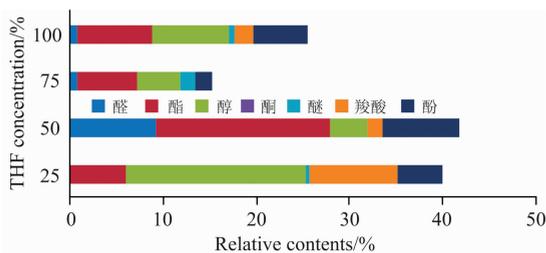


图 5 RC 抽提物杂原子化合物组成及其相对含量

Fig. 5 Composition and relative content of heteroatom compounds in RC extract

2.5 酸化预处理对焦煤低分子化合物溶出的影响机制

与低阶煤相比，焦煤的芳构化程度增大，煤结构排列更加有序化，小分子相含量较少，多数可溶低分子化合物存在于煤的孔隙结构空间。煤样经酸化预处理后，灰分脱除率高达 97.2%，煤中绝大多数矿物质及部分无机盐被脱除，孔裂隙连通性得到改善，溶剂可渗性增大，抽提率显著提高，但酸化预处理对高浓度 THF 的抽提率影响较小，高浓度 THF 溶剂已经能较大幅度地抽提出焦煤中的可溶组分，酸化预处理对可溶组分的促进作用相对较弱，所以随着溶剂浓度的增加，原煤及酸化煤的抽提率差异呈现减小的趋势。含氧类化合物是焦煤中可溶低分子化合物的主要组成，以醇、酯类为主。脂肪类的低分子化合物则以正构烷烃、异构烷烃和环烷烃等为主，芳烃类化合物则以 1~3 环的芳香结构为主^[15]。酸化预处理后，焦煤抽提物中含氧类化合物相对含量大幅度降低，占总含量的 4.92%~9.32%，约为原煤的十分

之一;脂肪烃相对含量大幅度增加,占总含量的 90%左右,是原煤抽提物中脂肪烃含量的 5~26 倍,可见酸化预处理对焦煤抽提物组分含量的变化影响较大;芳烃类化合物未见于酸化煤抽提物中,由原煤中芳烃类化合物仅见于 100% THF 抽提物可知,此含量变化极其微小。大体上,酸化预处理对煤中脂肪结构和含氧化合物的影响较大,对芳香结构影响较小。

3 结 论

(1)随着溶剂浓度的增加,原煤和酸化煤抽提率均呈增大的趋势,酸化后,煤中矿物质显著减少,抽提率明显增大。且酸化预处理对 25% THF 的抽提率影响效果最好,随着溶

剂浓度的增加,原煤及酸化煤的抽提率差异呈现减小的趋势。

(2)由煤样酸化预处理后的 FTIR 解析可知,煤样富氢程度参数(I_1)和脂肪结构参数(I_4)明显减小,芳构化程度参数(I_2)和富氧程度参数(I_3)明显增大。研究认为,相比芳香结构,酸化预处理对煤中脂肪结构和含氧化合物的影响更大。

(3)GC-MS 分析结果表明,酸化预处理后,杂原子化合物的相对含量极大减少,降低幅度范围为 83.14%~89.64%;脂肪烃相对含量显著增大,是原煤抽提物中脂肪烃含量的 5~26 倍,主要包括二十二烷、二十三烷等直链烃,C 原子数集中于 C_{19} — C_{23} ;芳香类化合物未见于抽提物中。

References

- [1] He Xueqiu, Liu Xianfeng, Nie Baisheng, et al. Fuel, 2017, 206: 555.
- [2] HAO Zong-chao, ZHANG Xiao-dong, YANG Yan-qing, et al(郝宗超, 张小东, 杨燕青, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2018, 43(10): 2903.
- [3] Jorjani E, Chapi H G, Khorami M T. Fuel Process. Technol., 2011, 92(10): 1898.
- [4] ZHANG Xiao-dong, YU Kun-kun, ZHANG Shuo, et al(张小东, 余坤坤, 张 硕, 等). Coal Conversion(煤炭转化), 2017, 40(3): 1.
- [5] Song Yinmin, Feng Wei, Li Na, et al. Fuel, 2016, 183: 659.
- [6] JIANG Chang-bao, LIN Jun, WANG Liang, et al(蒋长宝, 林 骏, 王 亮, 等). Coal Science and Technology(煤炭科学技术), 2018, 46(9): 163.
- [7] LI Sheng, LUO Ming-kun, FAN Chao-jun, et al(李 胜, 罗明坤, 范超军, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2017, 42(7): 1748.
- [8] ZHAO Yun-gang, LI Mei-fei, ZENG Fan-gui, et al(赵云刚, 李美芬, 曾凡桂, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2018, 43(2): 546.
- [9] LIU Li-bao, YAO Hui-fang, JI Xin-qiang(刘利宝, 要惠芳, 姬新强). Coal Conversion(煤炭转化), 2016, 39(4): 10.
- [10] GE Tao, ZHANG Ming-xu, CAI Chuan-chuan(葛 涛, 张明旭, 蔡川川). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2017, 42(S2): 500.
- [11] JI Xin-qiang, YAO Hui-fang, LI Wei(姬新强, 要惠芳, 李 伟). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2016, 41(8): 2050.
- [12] LI Na, LIU Quan-sheng, ZHEN Ming, et al(李 娜, 刘全生, 甄 明, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(9): 2760.
- [13] ZHANG Wei, SONG Qiang, ZHANG Fan(张 薇, 宋 强, 张 帆). Coal Conversion(煤炭转化), 2019, 42(3): 1.
- [14] ZHANG Zi-lei, WANG Qi-bao(张子磊, 王启宝). Coal Conversion(煤炭转化), 2020, 43(1): 1.
- [15] Kou J W, Bai Z Q, Bai J, et al. Fuel Process. Technol., 2016, 152: 46.

Effect of Acidification Pretreatment on the Composition and Structure of Soluble Organic Matter in Coking Coal

WANG Fang-fang¹, ZHANG Xiao-dong^{1,2*}, PING Xiao-duo¹, ZHANG Shuo¹, LIU Xiao^{1,2}

1. School of Energy Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

2. Department of Geology and Surveying and Mapping Engineering, Shanxi University of Energy, Jinzhong 030600, China

Abstract In order to explore the influence of acidification pretreatment on the extractable composition and macromolecular structure of coal, Gujiao coking coal in Shanxi Province was acidified and demineralized by HCl and HF, and different concentrations of tetrahydrofuran (THF) were selected for solvent extraction experiments of raw coal (RC) and acidified coal (DC). The extraction of raw coal and acidified coal were compared and analyzed using modern technical means such as GC-MS and FTIR. The results show that with the increase of solvent concentration, the extraction rate of raw coal and acidified coal tends to increase. After acidification, the minerals in coal decrease significantly, the solvent permeability increases, and the extraction rate increases. However, acidification pretreatment has no noticeable effect on the extraction rate of high-concentration THF because high-concentration THF solvent can extract dissoluble components from coking coal to a large extent, and acidification pretreatment has a relatively weak promotion effect on dissoluble components. Therefore, with the increase of solvent concentration, raw coal and acidified coal have no apparent effect. After acidification pretreatment, the value of the hydrogen-rich degree parameter (I_1) of coal samples decreased significantly, which was 0.61 less than raw coal. With the increase of THF concentration, the I_1 value of raw coal decreased first and then increased, while the I_1 value of acidified coal increased first and then decreased, showing opposite trends. The aromatization degree parameter (I_2) and oxygen enrichment degree parameter (I_3) increase obviously, in which I_2 value is twice that of raw coal, I_3 value is 11.82, almost three times that of raw coal, and after THF extracts raw coal with different concentrations, the oxygen index I_3 value increases first and then decreases, while acidified coal decreases. The fat structure parameter (I_4) is obviously reduced, which is only 8% of the raw coal, and the I_4 value of its raffinate is far lower than that of the raw coal raffinate. The relative content of heteroatom compounds in acidified coal extract is significantly reduced by 83.14% ~ 89.64%, and the relative content of aliphatic hydrocarbons is significantly increased, which is 5 ~ 26 times of that in raw coal extract, mainly including straight-chain hydrocarbons such as eicosane, docosane and triacontane, among which C₁₉—C₂₃ accounts for 79.17% of the total components of the extract. Aromatic substances are not found in extracts and only in 100% THF extracts in raw coal, with little change in relative content. It is considered that acidification pretreatment greatly influences the fat structure and oxygen-containing compounds in coal but has a relatively small influence on the aromatic structure.

Keywords Pickling treatment; Coal structure; FTIR; GC-MS

(Received Jan. 25, 2021; accepted Feb. 28, 2021)

* Corresponding author