



煤炭科学技术 COAL SCIENCE AND TECHNOLOGY

煤炭科学技术

酸化处理对焦煤萃取性能的影响

王芳芳 张小东 刘晓 李贤忠 平晓朵

引用本文:

王芳芳, 张小东, 刘晓, 等. 酸化处理对焦煤萃取性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(12): 262–270.

WANG Fangfang, ZHANG Xiaodong, LIU Xiao. Effect of acidification treatment on the extraction performance of coking coal[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(12): 262–270.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0538>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低阶煤的热溶萃取提质研究进展

Research progress on degradative solvent extraction of low-rank coals

煤炭科学技术. 2023, 51(6): 286–303 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0289>

ASE萃取对低、中阶煤增产生物气的研究

Study on biogas production of low and medium rank coals by ASE extraction

煤炭科学技术. 2022, 50(2): 334–340 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/204ccedf-1105-4a0b-892b-dbd771b7f99b>

煤化工含酚废水高效萃取研究

Study on high efficiency extraction of phenolic-containing wastewater from coal chemical industry

煤炭科学技术. 2019(6) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/4813af20-f917-4efc-b79e-1071c2a1df1d>

基于萃取技术的煤自燃抑制机理研究及展望

Research and prospect of coal spontaneous combustion inhibition mechanism based on extraction technology

煤炭科学技术. 2021, 49(3): 92–99 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.03.011>

无烟煤和焦煤液氮冻融循环致裂效果对比试验

Contrast test of liquid nitrogen freeze-thaw cycle cracking effect between anthracite and coking coal

煤炭科学技术. 2020, 48(12) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/8e8de07e-e56a-4036-8bf0-4473c07508e3>

冲煤率对煤层卸压增透及瓦斯抽采的影响规律研究

Study on influence laws of coal flushing rate on coal seam stress relief and gas extraction

煤炭科学技术. 2022, 50(10): 102–109 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/f956c730-5ac6-4139-a95a-2c7f30678e31>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

煤炭加工与环保



移动扫码阅读

王芳芳, 张小东, 刘 晓, 等. 酸化处理对焦煤萃取性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(12): 262-270.
WANG Fangfang, ZHANG Xiaodong, LIU Xiao, *et al.* Effect of acidification treatment on the extraction performance of coking coal[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(12): 262-270.

酸化处理对焦煤萃取性能的影响

王芳芳^{1,2}, 张小东², 刘 晓², 李贤忠², 平晓朵²

(1. 中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116; 2. 河南理工大学 能源科学与工程学院, 河南 焦作 454000)

摘要:为了研究煤中矿物质脱出对溶剂萃取行为的影响机制, 采用不同浓度的四氢呋喃(THF)溶剂对盐酸(HCl)和氢氟酸(HF)酸化处理前后的焦煤进行萃取试验, 借助于常规煤质分析和气相色谱-质谱(GC-MS)测试方法, 分析了煤样脱矿物前后 THF 萃取率和萃取物成分的差异, 探讨溶剂浓度、萃取时间、温度、矿物质对其影响机制。结果表明: ①煤样经酸化处理后, 灰分产率高达 97.3%, 含量显著降低, 固定碳含量增加 21%, 挥发分含量相对增加, 而水分含量基本不变; C、H 元素含量下降, O、N、S 元素含量增加, 其中 C、O 元素含量变化较明显; ②酸化处理后的煤样萃取率显著增大, 但随着 THF 浓度的增加, 萃取率增幅呈现不断减小的趋势; 同一条件下达到同样的萃取效果, 酸化煤萃取时间较原煤快 1.25~5.00 倍; 酸化处理放大了温度对萃取率的影响效应, 使得 35 °C 的萃取优势更为显著。③原煤萃取物中杂原子化合物相对含量占比最高, 而酸化煤萃取物中以脂肪烃为主, 其中直链烃含量随着 THF 浓度的增大不断增加, 最高可占总含量的 91.92%, 碳原子数主要集中于 C₁₅~C₂₂, 但萃取物种类数显著少于原煤。总体而言, 酸化处理可有效提高 THF 的萃取能力, 大幅度缩短萃取时间, 且提高了对煤中高碳烷烃的萃取能力。此外, 尽管萃取过程中水不占据主导地位, 但在一定程度上也会影响 THF 的萃取能力, 使得低浓度的 THF 溶剂萃取能力优于 THF 纯溶剂。

关键词: 焦煤; 溶剂萃取; 萃取率; 酸化处理; GC-MS

中图分类号: TQ530

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2022)12-0262-09

Effect of acidification treatment on the extraction performance of coking coal

WANG Fangfang^{1,2}, ZHANG Xiaodong², LIU Xiao², LI Xianzhong², PING Xiaoduo²

(1. School of Resources and Geoscience, China University of Mining and Technology, Xuzhou, 221116, China;

2. School of Energy and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000, China)

Abstract: In order to study the influence mechanism of minerals removal from coal on solvent extraction behavior, different concentrations of tetrahydrofuran (THF) solvents were used to extract coking coal before and after acidification with hydrochloric acid (HCl) and hydrofluoric acid (HF). With the help of conventional coal quality analysis and GC-MS test methods, the differences of THF extraction rate and extract composition before and after demineralization of coal samples were analyzed, and the influence mechanism of solvent concentration, extraction time, temperature and minerals was discussed. The results show that: ①After acidification, the ash yield of coal sample reaches 97.3%, the content decreases significantly, the fixed carbon content increases by 21%, the volatile content increases relatively, but the moisture content remains basically unchanged; The contents of C and H decrease, while the contents of O, N and S increase, among which the contents of C and O change significantly. ②The extraction rate of coal samples after acidification increase significantly, but with the increase of THF concentration, the increase of extraction rate show a decreasing trend. The same extraction effect is achieved under the same conditions, and the extraction time of acidified coal is 1.25~5 times faster than that of raw coal; Acidification treatment enlarges the effect of temperature on extraction rate, which makes the extraction advantage at 35 °C more obvious. ③The relative content of

收稿日期: 2022-05-20 责任编辑: 朱恩光 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-0538

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42172198)

作者简介: 王芳芳(1993—), 女, 河南周口人, 硕士研究生。E-mail: wangfangfang0915@163.com

通讯作者: 张小东(1971—), 男, 河南温县人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: z_wenfeng@163.com

heteroatom compounds in raw coal extracts is the highest, while aliphatic hydrocarbons are the main components in acidified coal extracts, among which the content of straight chain hydrocarbons increases with the increase of THF concentration, accounting for 91.92% of the total content. The number of carbon atoms is mainly concentrated in $C_{15}\sim C_{22}$, but the number of extracted species is significantly less than that of raw coal. Generally speaking, acidification treatment can effectively improve the extraction capacity of THF, greatly shorten the extraction time, and improve the extraction capacity of high carbon alkanes in coal. In addition, although water does not dominate the extraction process, it will also affect the extraction ability of THF to a certain extent, making the extraction ability of low concentration THF solvent better than that of pure THF solvent.

Key words: coking coal; solvent extraction; extraction rate; acidification treatment; GC-MS

0 引言

煤的溶剂萃取是基于相似相溶原理, 根据煤中有机化合物在溶剂中溶解度或分配系数的差异, 将部分小分子溶离煤体, 达到煤结构的主体和客体分离, 以之研究煤的组成、性质和构建结构模型^[1-2]。通过溶剂萃取可以分析萃取物与萃余物的化学组成和结构, 推断煤的化学结构特征, 同时也可以了解煤中小分子化合物的组成与结构^[3-4]。萃取过程中, 从溶剂扩散渗透-交联键断裂, 再到网络结构打开, 以及有机质溶解过程等各个环节均可影响萃取速率及萃取率^[5-6]。郝宗超等^[7]利用四氢呋喃对褐煤、长焰煤等不同煤级煤进行了萃取试验, 探讨了不同时间段内各类煤的萃取率、族组成和化学组成的差异及实质; 张硕等^[8]运用 X 射线衍射技术探讨了煤样萃取前后的微晶结构的变化规律, 发现溶剂萃取率随着煤体破坏程度的增强而增大。

为了进一步提高煤的萃取率, 近些年来采用酸、碱溶剂脱除煤中矿物质以改善煤的萃取性能的研究逐渐增多。胡光洲等^[9]用 HCl 对富蜡褐煤进行处理, 发现酸处理能提高煤样萃取率, 溶剂极性越大, 萃取率提高越明显, 且脱灰率随粒度增大呈先减小后增加的趋势, 其中粒径为 1~3 mm 时脱灰率最低; 张薇等^[10]采用不同类型酸溶剂对榆林煤进行处理, 发现煤中绝大多数含 Ca 和 K 元素的碱金属矿物被脱除, 含 Si 的矿物质元素脱出效果较差, 且酸处理后煤中的羟基官能团含量下降, 而羧酸和酚羟基含量相对增加; 马亚亚等^[11]研究了酸化处理对煤样主体结构及萃取性能的影响, 发现矿物质脱除后, 煤的溶剂萃取率明显提高, 其中 CS_2 溶剂萃取率提高幅度最大, 提高了近 50%。LI 等^[12]对煤样进行酸化处理后, 分别使用 N-甲基-2-吡咯烷酮和非极性 1-甲基萘萃取煤样, 发现酸的类型和质量分数与煤样的抽提率紧密相关, 且煤样酸化处理后, 可在较低的温度和较短的时间内获得较高的抽提率。

以往关于矿物质脱除后对煤的溶剂萃取行为研

究, 多是采用单一或混合的纯溶剂, 对低阶煤进行试验研究, 针对中、高阶煤的相关试验研究较少, 且纯溶剂成本较高, 势必会影响煤的清洁、高效利用。四氢呋喃具有低毒、低沸点及流动性好等特点, 对有机物具有良好的溶解性, 价格低廉, 被广泛地应用于煤中小分子相的萃取和分离中作反应性溶剂。故本次研究以中等变质程度的焦煤为研究对象, 开展不同质量分数的溶剂(THF)在不同温度下对酸化处理后的煤样萃取试验, 探讨时间、温度、矿物质、溶剂质量分数对煤萃取行为的影响机制, 以期促进煤中有机组成和结构认识的理论研究, 为煤的高效清洁利用提供借鉴。

1 样品与试验

1.1 样品准备

煤样采自山西省古交矿区井下新鲜工作面, 煤类为中等变质程度的焦煤, 具有较强的粘结性, 煤化度较高, 加热时可以产生热稳定性较好的胶质体, 是炼焦的好原料。为表述方便, 酸化处理前、后的煤样分别简称 RC、DC。

1.2 试验方法

酸化预处理时, 按照 1 g 煤粉配比 10 mL 盐酸(HCl)溶液的比例进行配比。称量 100 g 煤样放入 2 000 mL 烧杯中, 并加入 5 mol/L 的 HCl 溶液 1 000 mL, 搅拌 24 h 后静置 1 h, 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 12 h 得到去碳酸盐的脱灰煤样。依据相同方法, 在 100 g 去碳酸盐煤样中加入质量分数 40% 的 HF 1 000 mL, 进行搅拌、洗涤、抽滤、干燥等试验处理, 得到去硅酸盐的试验样品干燥备用。

分别称取 4 组原煤煤样和酸化煤煤样, 每组 25 g。按照 1 g 煤粉配比 10 mL 溶剂的比例, 分别加入 4 种不同质量分数比例(25%、50%、75%、100%)的 THF 溶剂 250 mL, 在 25、35、45 °C 条件下进行磁力搅拌萃取试验。萃取过程中按照一定的时间段(8、24、48、72、96、120 h)分批次处理, 连续萃取 120 h。萃取结束后将萃取液用离心机进行离心、过滤、浓缩、

干燥至恒重,计算萃取率。

GC-MS 测试使用美国 HPGC7890/MS5975 型气相色谱/质谱联用仪进行组分分析。仪器参数设置:进样量为 0.4 μL ,进样口温度和质谱接口温度均为 250 $^{\circ}\text{C}$,毛细管柱为 DB-5MS 30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$,载气为高纯 He,不分流模式,流速为 1.0 mL/min ,离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,电离方式 EI,离子能量 70 eV,质量扫描范围为 35~550。通过比对 NIST11 谱图库,由匹配度和质谱峰位置确定化合物的种类;通过峰面积由标准曲线法可得各化合物相对含量。

2 试验结果分析

2.1 工业分析、元素组成

原煤及酸化煤的元素组成和工业分析结果见

表 1 煤样的元素及工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analyses of coal samples

样品	元素分析/%					工业分析/%				黏结指数
	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	66.25	85
DC	79.05	4.46	14.71	1.34	0.44	0.85	0.43	19.40	80.17	97

2.2 萃取率

煤样溶剂萃取率计算公式为

$$w = \frac{m_1}{[100 - A_{\text{ad}} - M_{\text{ad}}]m/100}$$

式中: w 为萃取率,%; m_1 为萃取物重, g; $w(A_{\text{ad}})$ 为空气干燥基灰分含量,%; $w(M_{\text{ad}})$ 为空气干燥基水分,%; m 为煤样的质量, g。

酸化前后经不同质量分数 THF 萃取后的焦煤总萃取率如图 1 所示。

随着萃取温度的增加,原煤、酸化煤的萃取率呈增大的趋势,且原煤、酸化煤在萃取温度为 45 $^{\circ}\text{C}$ 时,萃取率随着溶剂质量分数的增大而不断增大,当萃取温度为 25、35 $^{\circ}\text{C}$ 时,原煤萃取率随溶剂质量分数

表 1。由表 1 知,煤样经酸化处理后,灰分产率、固定碳含量减少,其中灰分产率由 15.23% 降至 0.43%,减少率高达 97.2%;挥发分含量相对增加,增加率为 8.92%,煤中水分含量几乎保持不变。经酸化处理后的煤样 C、H 元素略有下降,分别降低了 2.5%、6.89%; O、N、S 元素含量均有所增大,其中 O 元素含量变化最为显著,由 12.37% 增至 14.71%。原因在于实验用酸为 HCl、HF,脱除了大部分的碳酸盐岩和含硅铝酸盐的黏土类等主要矿物,灰分含量大大下降导致固定碳含量相对增加。而在酸性条件下,烷基醚类的有机质会发生取代反应,使得挥发分相对含量略有降低,C、H 元素的相对含量略有下降^[13]。而 HF 强氧化性促使部分有机质被氧化,增加了煤样中的 O 元素含量。

的增大呈不断增大的趋势,但酸化煤萃取率呈先增大再减小的趋势,当 THF 质量分数为 75% 时萃取率最大,分别为 0.61%、1.21%。当 THF 质量分数分别为 25%、50%、75% 时,酸化煤萃取率均显著高于原煤,但当 THF 质量分数为 100% 时,酸化煤萃取率均低于原煤。对比不同 THF 质量分数下酸化煤与原煤萃取率的差异可知:随着 THF 质量分数的增加,酸化煤与原煤萃取率差异性不断减小。试验温度分别为 25、35、45 $^{\circ}\text{C}$,在不同 THF 质量分数(25%、50%、75%)下,酸化煤萃取率比原煤分别增加了 275%、120%、45%, 147%、83%、81%, 26%、24%、16%。可见酸化处理有助于促进煤样的萃取,随着 THF 质量分数的增加,酸化煤与原煤萃取率之间的差异性也

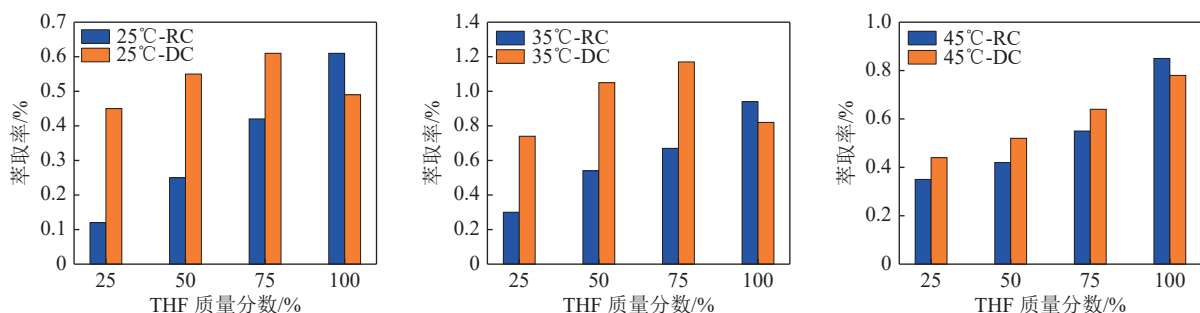


图 1 酸化前后不同质量分数 THF 抽提后焦煤的抽提率

Fig.1 Extraction rate of coking coal with different concentrations of THF before and after deashing

在不断减小。

在萃取温度相同情况下，焦煤酸化前后经不同质量分数 THF 萃取后各时间段萃取率表明(图 2)，原煤及酸化煤的萃取率与萃取时间非正相关，但随着萃取时间的增加，原煤萃取率呈现先增加后减小再增加的波动变化趋势，而酸化煤呈现先增大再减小的变化趋势。且在 THF 非纯溶剂中，当试验温度为 25、35、45 °C 时，原煤萃取率达到最大值所需萃取时间分别为 72、120、96 h，但酸化煤所需时间分别为 48、48、96 h，可见酸化处理可极大改善煤的萃取效果，使其萃取时间大幅度缩短。

在等质量分数的 THF 作用下，酸化前后焦煤在不同温度下的累计萃取率呈现不同特征(图 3)。在 3 种不同的试验温度下，原煤萃取率增幅均呈现缓慢增长的变化趋势，其中煤样在 100%THF 中的萃取率增幅变化趋势最大。而酸化煤的萃取率在 25、35 °C

时均呈现出先急速增大再缓慢增加的趋势，且萃取率增幅变化时间点都在 48 h，即在 0~48 h 段，酸化煤萃取率增幅较大，48 h 后，萃取率增幅开始减小，呈缓慢增加的趋势；在试验温度为 45 °C 时，酸化煤萃取率呈缓慢增加的趋势，且煤样在 75%THF 中的萃取率增幅变化趋势最大。

由图 4 可知，各质量分数 THF 中，原煤及酸化煤萃取率曲线趋势基本一致。随着试验温度的升高，原煤及酸化煤萃取率呈先增加后减小的趋势，在 35 °C 时萃取效果最好，萃取率分别为 0.94%、1.21%，其中酸化煤在 35 °C 的萃取优势极为显著，在 0~48 h 段，其萃取率增长幅度远大于 25、45 °C 时的萃取率增幅。另分析 50%THF 曲线发现，当试验温度为 25 °C 时，原煤萃取率增幅变化极小，萃取率缓慢增加，未出现突变点；当试验温度为 35 °C 时，出现了 24 h 和 72 h 两个变化点，萃取率先呈凸型增加趋势

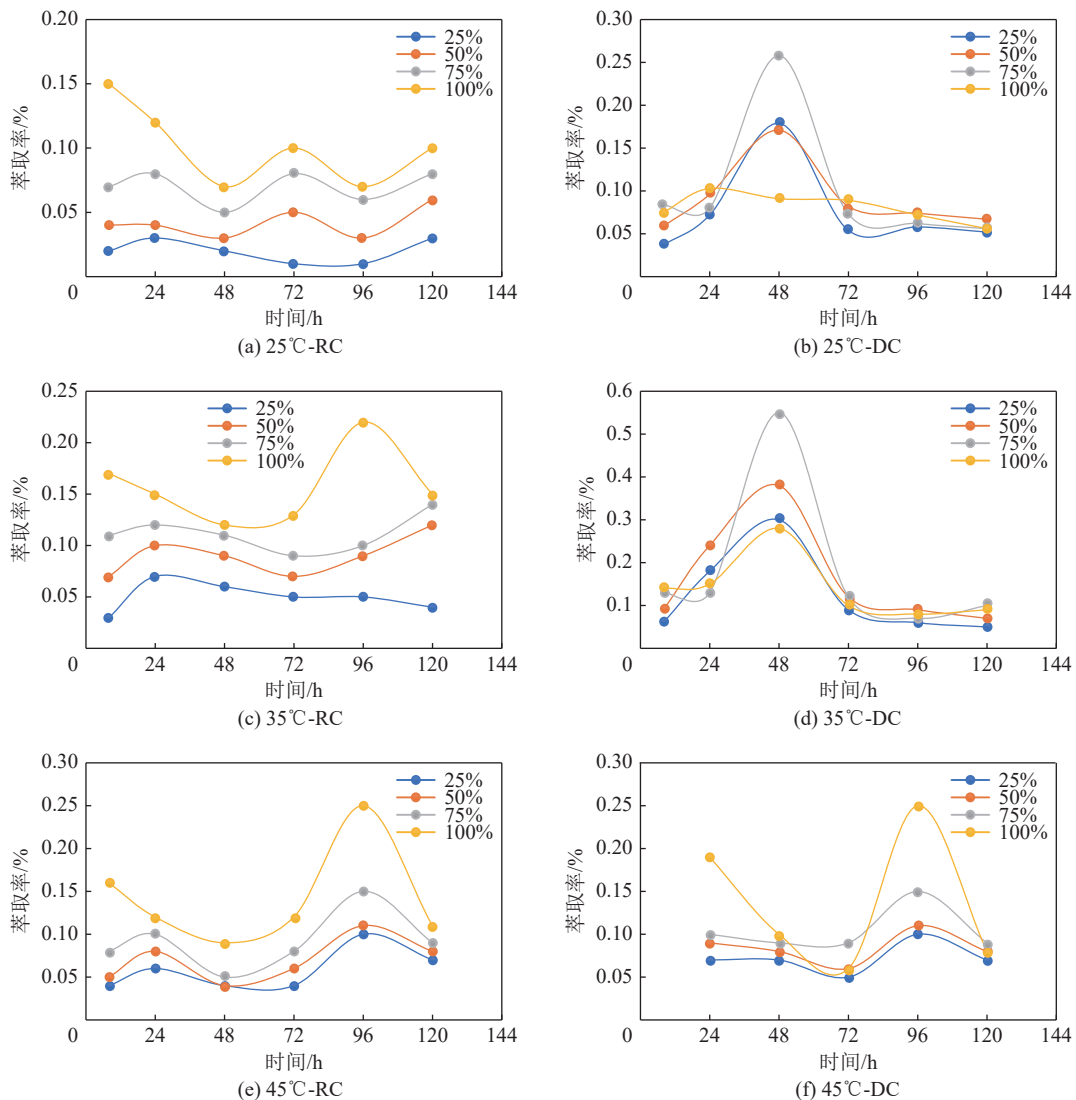


图 2 不同质量分数 THF 萃取酸化前后焦煤各时间段萃取率

Fig.2 Extraction rate of coking coal before and after extraction and acidification with different concentration of THF

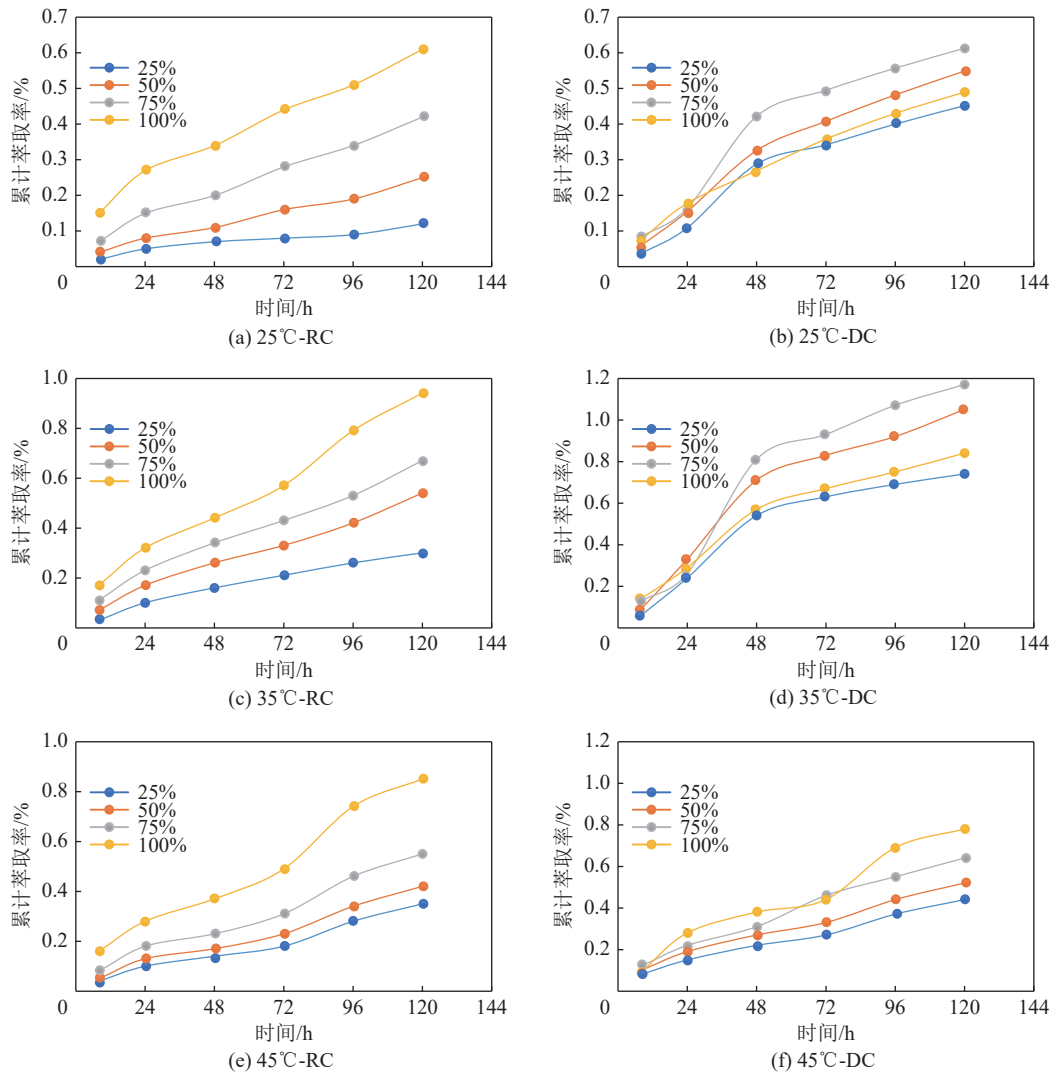


图3 不同质量分数 THF 萃取酸化前后焦煤的累计萃取率

Fig.3 Cumulative extraction rate of coking coal before and after extraction and acidification with different concentrations of THF

缓慢增加,在72 h后呈凹型增加趋势增长;当试验温度为45℃时,萃取率增幅呈先减小再增大的波动性变化趋势。而酸化煤25℃对应的萃取率曲线几乎与45℃的曲线重合,萃取率增幅在48 h后开始减小;在试验温度为35℃时,酸化煤萃取率增幅变化显著,变化点同时出现在48 h,在0~48 h段,萃取率增幅大于原煤萃取率增幅,48~120 h段,萃取率虽高于原煤,但萃取率增幅低于原煤。

2.3 萃取物组成

当试验温度为25℃时,所测各煤样的萃取物主要化合物成分见表2、表3。由表2可知,原煤萃取物中,含有11.18%~36.36%的正构烷烃,2.04%~22.54%的支链烷烃,6.10%~18.66%的酯类等物质。其中100%THF萃取物中正构烷烃含量最高;25%THF萃取物中支链烷烃占比最高;醇类物质在25%THF中相对含量较高,占总含量的3.03%。而酸化煤萃取物

主要以直链烃为主,其中25%THF、50%THF、75%THF、100%THF萃取物中直链烃相对含量分别为88%、82.96%、91.92%、89%,且碳原子数越来越集中于 C_{15} ~ C_{22} 。由此可知,焦煤中的脂肪烃和芳香烃类物质部分碳原子数在 C_{15} ~ C_{22} ,且以直链烃结构为主。其次,原煤萃取物主要由脂肪烃、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%。酸化煤萃取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%,是原煤萃取物中脂肪烃含量的5~26倍,主要包括二十烷、二十二烷、二十三烷等直链烃;杂原子化合物仅占总含量的4.92%~9.32%。结合图5发现,酸化煤萃取物种类较原煤萃取物大大减少,随着THF质量分数的增加,原煤萃取物中化合物种类数量不断减少,酸化煤呈先增大后减少的趋势,整体差异性较小。

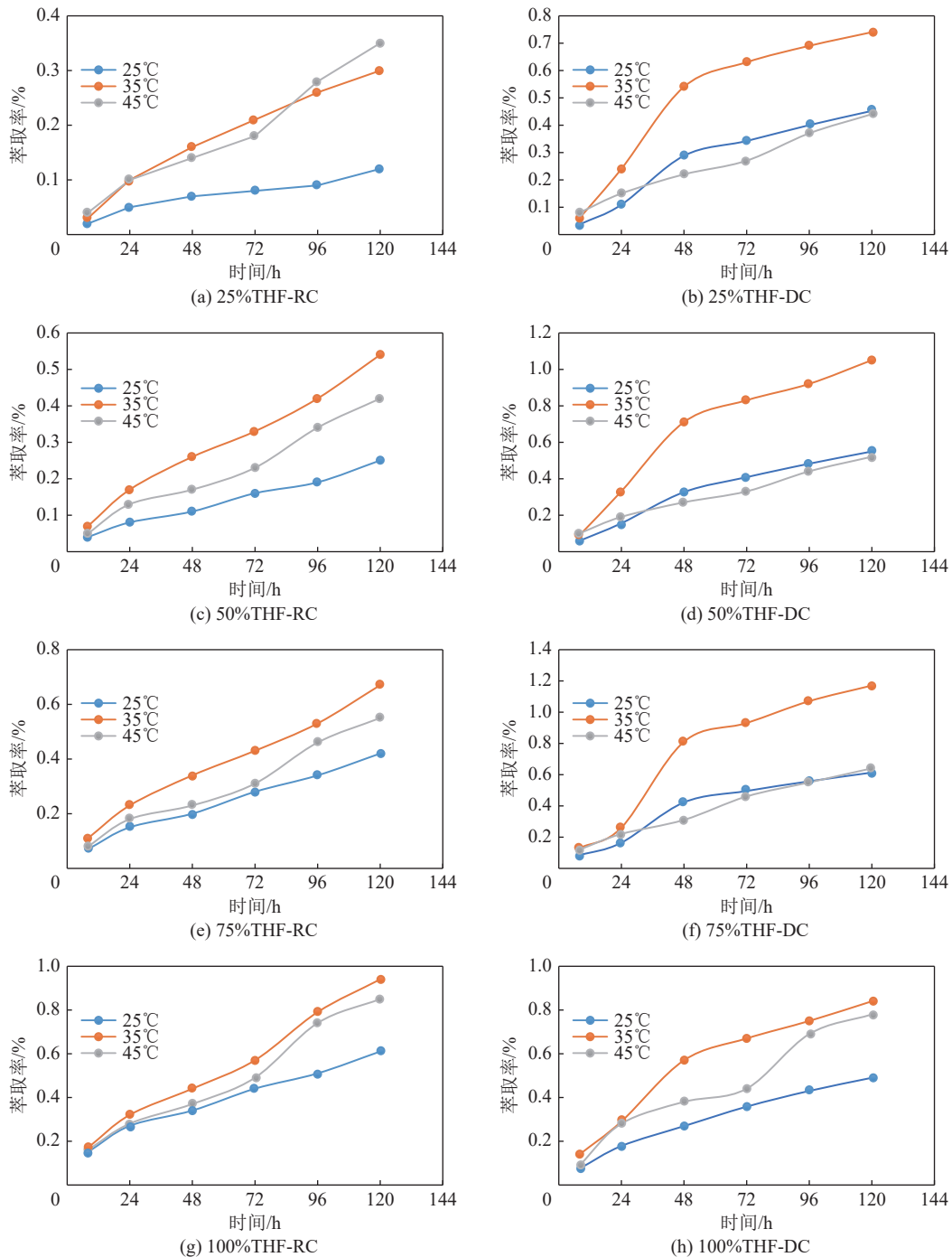


图4 不同温度下THF萃取酸化前后焦煤累计萃取率趋势

Fig.4 Trend chart of cumulative extraction rate of coking coal before and after THF extraction and acidification at different temperatures

3 酸化处理对焦煤溶剂萃取性能的影响机制

由图1可知,在THF非纯溶剂中,原煤及酸化煤的萃取率随着THF质量分数的增加不断增大,且酸化煤萃取率显著高于原煤,其原因是煤中许多游离态或者在较大孔隙中存在的小分子相在THF溶液中被溶出,随着THF质量分数的增加,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相继被溶出^[14],所以原煤及酸

化煤的萃取率不断增大。而煤样酸化处理后,煤中的矿物质以及部分无机盐成分被脱除,煤中孔裂隙的连通性被改善,大分子网络结构疏松度增大,溶剂可渗性增大,且在酸化过程中,一些可溶于高质量分数THF的醚类物质发生了取代反应也被溶离煤体^[15],所以酸化煤萃取率明显高于原煤。而水也是一种较强的极性溶剂,水溶剂促进了THF对煤中低分子化合物的萃取能力,所以在含水较多的低质量分数的THF溶液中更多的低分子化合物被溶出^[16],所以煤

表2 RC萃取物中主要化合物相对含量
Table 2 Main compounds in coal extract of RC

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

表3 DC萃取物中主要化合物
Table 3 Main compounds in the extract of DC

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

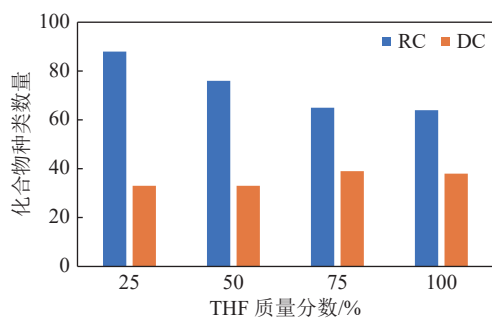


图5 RC及DC萃取物中化合物种类数量

Fig.5 Number of compounds in RC and DC extracts

样在100%THF中萃取率略有下降,但水溶剂在萃取过程中并不占据主要地位。

从各样品阶段萃取率可知,随着萃取时间的增加,原煤与酸化煤萃取率呈现不同的趋势,原煤萃取率呈现先增加后减小再增加的趋势,酸化煤则先增大再减小。原因在于试验前期酸化处理改善了煤中孔隙的连通性,增大了煤样与THF的有效接触面积,降低了萃取阻力,同时改变了某些难溶于低质量分数THF的物质结构^[17],使得绝大多数物质被溶出。而48h后,多数易溶出的小分子物质已被溶出,萃取阻力相对增大,萃取率增幅相对减小。就原煤而言,

随着萃取时间的增加,部分难溶于THF的物质逐渐被溶离煤体,致使其萃取率增幅突然变大。进一步对比发现,当试验温度为25、35、45℃时,原煤萃取率达到最大值所需萃取时间分别为72、120、96h,但酸化煤所需时间分别为48、48、96h,原煤达到酸化煤的萃取效果所需时间是酸化煤的1.25~5倍。可见酸化处理可有效提高THF萃取煤的效率,极大改善萃取效果,缩短试验时间。

溶剂萃取的过程主要取决于低分子化合物赋存状态及其与大分子结构之间的非共价键结合作用强弱、溶质性质和孔隙性,相比于萃取温度25、45、35℃试验条件下溶剂分子的活性增大,相同时间内,质量分数越高,溶剂分子与煤中小分子接触的几率越大,溶解效果最佳。而原煤和酸化煤萃取率增幅变化说明酸化处理改变了温度对THF溶剂萃取效果的影响,使得温度对THF萃取率的影响更为凸显,但这种变化相较于THF质量分数的影响并不显著。因此,在利用THF溶剂对焦煤萃取性能进行研究时,试验温度选择35℃效果最佳。

由煤样的GC-MS结果可知:原煤萃取物主要由脂肪烃、芳香烃和含杂原子化合物组成,其中杂原子

化合物相对含量占总含量的 82.95%~96.55%。而酸化煤萃取物主要由杂原子化合物和脂肪烃组成,其中脂肪烃相对含量为 90.68%~95.08%,是原煤萃取物中脂肪烃含量的 5~26 倍,且酸化煤萃取物中直链烃的含量大幅增加,碳原子数越来越集中于 C_{15} ~ C_{22} 。由此可知,焦煤中的脂肪烃和芳香烃类物质部分碳原子数在 C_{15} ~ C_{22} ,且以直链烃结构为主。随着 THF 质量分数的增高,萃取物中高碳烷烃所占比重不断增大,原因可能是酸化处理促进了 THF 对高碳直链烷烃的溶解能力,使得焦煤中更多游离的高碳链烃组分被溶解出来。同时 THF 是具有杂环结构的有机化合物,具有强极性的醚类之一,根据相似相溶原理,更易与杂原子化合物相溶,尤其是含氧类杂原子化合物和环状结构化合物,在低质量分数时,更倾向溶出更多的杂原子化合物;另一方面,随着 THF 溶剂质量分数的增大,THF 分子与煤中低分子化合物结合的概率增大,有利于长链脂肪结构和芳香结构的溶出,所以随着 THF 质量分数的增加,更多游离的高碳链烃组分被溶解出来^[18]。同时水作为一种极性溶剂,较高含水量的低质量分数 THF 溶剂由于水溶剂的溶解作用,促进了更多种类的低分子化合物溶出。所以随着 THF 质量分数的增加,更多游离的高碳链烃组分被溶解出来,萃取物种类则呈现不断减少的趋势。而对煤样进行酸处理不仅能够脱除矿物质,也使得构成羧酸盐的离子交联作用遭到破坏,将与羧酸结合的无机元素脱除出来^[19]。酸性条件下,烷基醚会发生化学反应生成酚类物质^[20],所以酸化煤萃取物中化合物种类数量显著低于原煤萃取物。

4 结 论

1)煤样经酸处理后,灰分减少 97.3%,固定碳相对含量显著增大,挥发分含量略有增大,水分含量基本不变;C、H 元素含量下降,而 O、N、S 元素含量增加,其中 C、O 元素相对含量变化较明显。

2)酸化处理后的煤样萃取率显著增大,但随着 THF 质量分数的增加,萃取率增幅呈不断减小的趋势;在相同的萃取效果作用下,酸化煤萃取时间较原煤快 1.25~5 倍;酸化处理放大了温度对萃取率的影响效应,使得 35 °C 的萃取优势更为显著。

3)原煤萃取物中杂原子化合物相对含量占比最高,而酸化煤萃取物中以脂肪烃为主,其中直链烃含量随着 THF 质量分数的增大不断增加,最高可占总含量的 91.92%,碳原子数越来越集中于 C_{15} ~ C_{22} ,萃取物种类显著减少。

参考文献(References):

- [1] 张小东,郝宗超,张 硕,等.溶剂改造下构造煤纳米级孔隙的差异性变化及机理[J].中国矿业大学学报,2017,46(1):148-154.
ZHANG Xiaodong, HAO Zongchao, ZHANG Shuo, *et al.* Differential changes and mechanism of nanoscale pores of structural coal under solvent modification[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(1): 148-154.
- [2] 胡如男,王知彩,李 磊,等.溶剂萃取预处理对低阶煤大分子结构的影响[J].燃料化学学报,2018,46(7):778-786.
HU Runan, WANG Zhicai, LI Lei, *et al.* Effect of solvent extraction pretreatment on macromolecular structure of low-rank coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(7): 778-786.
- [3] 季淮君,李增华,彭英健,等.煤的溶剂萃取物成分及对煤吸附甲烷特性影响[J].煤炭学报,2015,40(4):856-862.
JI Huaijun, LI Zenghua, PENG Yingjian, *et al.* Composition of coal solvent extract and its influence on methane adsorption characteristics of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(4): 856-862.
- [4] XING Fan, JING Jiang, LU Chen, *et al.* Identification of organic fluorides and distribution of organic species in an anthracite with high content of fluorine[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 142: 54-58.
- [5] SONG Yao, ZOU Quanle, SU Erlei, *et al.* Changes in the microstructure of low-rank coal after supercritical CO₂ and water treatment[J]. Fuel, 2020, 279(1): 1-13.
- [6] RUBICRA F, ARENILLAS A, PEVIDA C, *et al.* Influence of acid treatment on the properties of pulverized coals with low ash content[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(4): 699-702.
- [7] 郝宗超,张小东,杨燕青,等.不同煤级煤四氢呋喃阶段萃取物的化学组成与动力学机制[J].煤炭学报,2018,43(10):2903-2910.
HAO Zongchao, ZHANG Xiaodong, YANG Yanqing, *et al.* Chemical composition and kinetic mechanism of tetrahydrofuran extracts from different coal ranks[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(10): 2903-2910.
- [8] ZHANG Shuo, ZHANG Xiaodong, HAO Zongchao, *et al.* Dissolution behavior and chemical characteristics of low molecular weight compounds from tectonically deformed coal under tetrahydrofuran extraction[J]. Fuel, 257(2019)116030.
- [9] 胡光洲,石欣欣,甄会丽,等.富蜡褐煤化学脱灰及其对萃取的影响[J].中国矿业大学学报,2012,41(3):446-451.
HU Guangzhou, SHI Xinxin, ZHEN Huili, *et al.* Chemical Deashing of wax-rich lignite and its influence on extraction[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41(3): 446-451.
- [10] 张 薇,宋 强,张 帆,等.酸洗脱除矿物对煤化学组成及润湿性的影响[J].煤炭转化,2019,42(3):1-9.
ZHANG Wei, SONG Qiang, ZHANG Fan, *et al.* Effect of acid elution on chemical composition and wettability of coal[J]. Coal Conversion, 2019, 42(3): 1-9.
- [11] 马亚亚,马风云,莫文龙,等.酸化酸化处理对新疆和丰低阶煤

- 结构和萃取性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(6): 649-660.
- MA Yaya, MA Fengyun, MO Wenlong, *et al.* Effect of acidification treatment on structure and extraction performance of Hefeng low-rank coal in Xinjiang[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2019, 47(6): 649-660.
- [12] LI, TAKNOHASHIT, LINO M, *et al.* Effect of acid treatment on thermal extraction yield in ashless coal production[J]. Fuel, 2004, 83(6): 727-732.
- [13] LIU X P, WU X T, WANG J. Substantial upgrading of a high-ash lignite by hydrothermal treatment followed by Ca(OH)₂ digestion/acid leaching[J]. Fuel, 2018, 222: 269-277.
- [14] LIU X Q, HE X, QIU N. X, *et al.* Molecular simulation of CH₄, CO₂, H₂O and N₂ molecules adsorption on heterogeneous surface models of coal[J]. Applied Surface Science, 2016, 389: 894-905.
- [15] 葛涛, 张明旭, 蔡川川. 汾西炼焦煤中含氧官能团分布特征[J]. 煤炭学报, 2017, 42(S2): 500-504.
- GE Tao, ZHANG Mingxu, CAI Chuanchuan. Distribution characteristics of oxygenated functional groups in Fenxi coking coal[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(S2): 500-504.
- [16] LI Pengpeng, ZHOU Shixin, ZHANG Xiaodong, *et al.* Distributions and evolution model of water-soluble organic acids for coals with different thermal maturations[J]. Fuel, 2021, 283(1): 118863.
- [17] LIANG Yunpei, TAN Youting, WANG Fakai, *et al.* Improving permeability of coal seams by freeze-fracturing method: The characterization of pore structure changes under low-field NMR[J]. Energy Reports, 2020, 6: 550-561.
- [18] 程晓茜, 田继军, 王海超, 等. H₂S水溶液对低阶煤孔隙结构影响的实验研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(4): 1436-1444.
- CHENG Xiaoqian, TIAN Jijun, WANG Haichao, *et al.* Experimental study on the effect of H₂S aqueous solution on pore structure of low rank coal[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(4): 1436-1444.
- [19] 张祥成, 孟永彪, 马风云, 等. 酸化处理对新疆和丰煤结构的影响[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2019, 40(6): 89-94, 10.
- ZHANG Xiangcheng, MENG Yongbiao, MA Fengyun, *et al.* Influence of acidification treatment on coal structure in Hefeng, Xinjiang[J]. Journal of Henan University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2019, 40(6): 89-94, 10.
- [20] WIJAYA N, ZHANG L. A critical review of coal demineralization and its implication on understanding the speciation of organically bound metals and submicrometer mineral grains in coal[J]. Energy Fuels, 2011, 25(11): 1-16.