

文章编号: 1001-1986(2010)03-0001-05

论煤岩组分的液化性能

李小彦

(煤炭科学研究总院西安研究院, 陕西 西安 710054)

摘要: 通过高压釜在溶剂和催化剂条件下对煤的加氢液化试验, 探讨了低煤级煤中煤岩组分的液化性能。结果表明, 在不同宏观煤岩成分的液化试验中, 转化率和油产率表现出镜煤>亮煤>暗煤>丝炭; 对于显微组分的液化, 不仅镜质组和壳质组具有反应活性, 半镜质组也有一定活性, 且活性组分(镜质组+半镜质组+壳质组)含量与液化转化率、油产率表现出良好的正比关系。低煤级煤中, $R_{\max}<1.50\%$ 的半丝质组分在液化时有反应活性, 其活性低于同一煤中的半镜质组, 而 $R_{\max}>1.50\%$ 的惰质组分已不具反应活性。

关键词: 煤岩组分; 液化性能; 油产率; 转化率

中图分类号: P618.11 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-1986.2010.03.001

Discussion on liquefaction reactivity of lithotype and maceral of low rank coal

LI Xiaoyan

(Xi'an Branch, China Coal Research Institute, Xi'an 710054, China)

Abstract: In this paper, the liquefaction reactivity of the lithotype and maceral of low rank coal was studied in autoclave when solvent and catalyst were used in the hydro-liquefaction test. The experiment results indicate that the conversion and the oil yield are in the sequence of vitrain, clarain, durain and fusain for macro-lithotype of coal. At the same time, for micro-maceral, not only vitrinite, exinite have activity, but also semi-vitrinite has certain activity, and the content of the active component (vitrinite, semi-vitrinite, exinite) increases linearly with the conversion and the oil yield. Semi-fusinite has activity in liquefaction when the reflectance is less than 1.5%, but its activity is less than that of semi-vitrinite in the same coal, and inertinite does not have any activity when the reflectivity is more than 1.5%.

Key words: lithotype and maceral of coal; liquefaction reactivity; oil yield; conversation

20 世纪 80 年代以来, 我国就着手煤液化的研究, 涉及液化技术、液化工工艺、液化煤种、液化性能、配煤液化、液化残渣再利用等技术问题^[1-7]。近年来, 由于国际能源形势变化, 对石油资源需求日益增大, 国家及一些大型煤炭企业集团开展“煤变油”的研发工作^[8], 刚完成的 863 计划已研发出具有自主知识产权的液化催化剂, 目前正在进行 973 计划煤炭液化和社会公益资金等重大基础研究项目。无论从能源替代方面, 还是从煤炭资源的高效洁净利用方面, 煤炭液化势在必行。

关于我国西部低煤级煤的液化性能, 笔者曾经在本刊讨论过^[9]。但是煤为非均质的混合物, 各显微组分的化学特性使得煤在加工利用过程中的变化复杂化, 产物和产率多样化, 镜质组和壳质组受热表现出反应活性, 而惰质组加热则反应惰性^[10]。我

国西北地区低煤级煤含有较多过渡的半镜质组和半丝质组, 它们的液化反应性如何, 一直是人们关注的问题。所以, 煤岩组分的液化性能研究仍然是煤炭液化前沿基础科学问题。

1 研究样品及试验方法

1.1 研究样品

本次试验分别选择了云南、陕西和新疆的 3 个不同煤化程度的低煤级烟煤, 经手工剥离, 得到木质煤、镜煤、亮煤、暗煤和丝炭等 12 个煤岩成分样品。将煤样破碎制成 80 目(0.169 mm)粒度, 使用前在 70~85℃ 的真空干燥箱干燥至水分小于 3%, 装入磨口瓶, 存放在恒温干燥器中备用。

各煤岩成分样品的煤质分析(工业分析、全硫、元素分析)和煤岩显微组分及反射率(R_{\max})测定结果

收稿日期: 2009-06-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2003CB214602); 科研院所社会公益研究专项(2005DIB5J212)

作者简介: 李小彦(1953—), 女, 陕西扶风人, 研究员, 从事煤炭地质、煤岩研究工作。

分别见表 1 和表 2，其中显微组分测定褐煤采用 3 分法，烟煤采用 5 分法。根据表 1 和表 2 测试结果，褐煤的水分、灰分、挥发分、碳含量、氧含量均较高；长焰煤和气煤的水分、灰分、挥发分较低，碳含量、氢含量较高；大多数样品的全硫在 1% 左右；所有煤样均以镜质组为主，其次为半镜质组和半丝质组，丝质组大多在 10% 左右，壳质组约 5%，矿物总量 5% 左右；反射率 0.28%~0.65%。

1.2 试验方法

1.2.1 试验设备及试剂

设备 采用 CJF-0.5 型间歇式高压釜，容积 0.5 L，试验最高温度 500 ℃，最高压力 30 MPa。GC4085 气相色谱仪；索氏抽提器。

试剂 氢气(纯度 99.999%)，氮气(纯度 99.5%)。溶剂用四氢萘，催化剂用三氧化二铁，助催化剂用升

华硫。抽提溶剂用正己烷、甲苯、四氢呋喃(THF)。

1.2.2 试验方法

称取煤样 30 g，按煤样与溶剂 1:3、与催化剂 100:3、与助催化剂质量比为 100:1.2 加入高压釜，装好釜盖。用 2~3 MPa 氮气清除釜内空气 2 次，2~3 MPa 氢气清除釜内氮气 5 次，冲入氢气至 8 MPa，确认不漏气后接通冷却搅拌装置，调节转速为 500 r/min，进行升温。以 3 ℃/min 的速率加热至试验温度(褐煤 440 ℃，长焰煤 450 ℃，气煤 460 ℃)，恒温 60 min，停止加热，2 h 后终止搅拌，关闭冷却水。自然冷却 24 h 后，采集气样，并记下釜内温度压力；然后打开釜盖，收集釜内固液产物。

1.2.3 产物分析

高压釜内的液、固反应物全部置入索氏抽提器中的滤纸筒，依次用正己烷、甲苯和四氢呋喃 回流萃取

表 1 煤岩成分样品的煤质分析结果
Table 1 Results of quality analysis of coal lithotype samples

煤级	样 品	工业分析/%			全硫/%	元素分析 w_B /%			
		M_{ad}	A_d	V_{daf}	$S_{t,d}$	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	O_{daf}
褐煤	云南先锋木质煤	11.16	2.39	50.61	1.51	68.38	4.82	1.60	23.54
	云南寻甸木质煤	11.42	14.11	49.24	2.51	71.37	5.09	2.14	18.11
	云南寻甸暗煤	11.42	14.50	50.58	1.94	70.73	4.86	1.90	19.39
长焰煤	陕西横山镜煤	3.56	5.34	41.08	1.45	80.56	5.50	1.25	10.44
	陕西横山亮煤	3.28	4.22	39.07	1.18	81.55	5.40	1.17	10.56
	陕西横山丝炭	3.30	5.17	35.25	1.16	81.60	4.89	1.06	11.06
	陕西榆林镜煤	2.93	3.73	42.34	1.91	79.87	5.52	1.13	10.77
	陕西榆林亮煤	2.85	3.11	41.64	1.63	80.93	5.61	1.10	10.52
	陕西榆林丝炭	3.00	4.88	35.83	1.32	81.80	5.03	1.01	9.41
气煤	新疆河东亮煤	3.62	6.31	38.76	1.02	80.60	5.40	1.63	10.75
	新疆河东暗煤	3.00	12.19	30.65	0.68	81.31	4.63	1.20	8.21
	新疆河东丝炭	3.40	11.52	34.16	1.22	80.94	4.83	1.40	9.98

表 2 煤岩成分样品的显微组分和反射率(R_{max})测定结果
Table 2 Reflectance(R_{max}) and maceral of coal lithotype samples %

煤 级	样 品	镜质组	半镜质组	半丝质组	丝质组	壳质组	矿物总量	R_{max}
褐煤	云南先锋木质煤	93.9 (腐植组)		0.8(惰质组)		4.1	1.2	0.28
	云南寻甸木质煤	91.0 (腐植组)		0.6(惰质组)		4.0	4.4	0.38
	云南寻甸暗煤	86.5 (腐植组)		0.2(惰质组)		10.5	4.4	0.38
长焰煤	陕西横山镜煤	72.3	8.9	6.1	5.9	5.7	1.0	0.54
	陕西横山亮煤	52.1	11.0	11.0	16.3	7.6	2.0	0.54
	陕西横山丝炭	43.3	21.2	18.0	11.0	4.5	2.0	0.54
	陕西榆林镜煤	68.9	9.6	9.2	5.9	4.7	1.6	0.55
	陕西榆林亮煤	60.1	13.0	15.4	8.3	1.8	1.4	0.55
	陕西榆林丝炭	37.9	18.7	20.1	18.9	3.0	1.4	
气煤	新疆河东亮煤	64.2	9.2	10.0	5.9	8.4	2.4	0.65
	新疆河东暗煤	37.6	20.1	22.6	7.5	6.2	6.0	0.65
	新疆河东丝炭	34.6	21.7	20.9	11.2	6.7	4.9	0.65

48 h 至滤液清亮为止。每种溶剂萃取后均需取出滤纸筒,在真空下干燥至恒重,计算可溶物的量。所得正己烷的可溶物为油和水,不溶于正己烷而溶于甲苯的为沥青烯,不溶于甲苯而溶于四氢呋喃的为前沥青烯,不溶于四氢呋喃的物质为固体残渣。高压釜内的气体反应物用气相色谱法分析,在 GC4085 气相色谱仪上进行。试验油产率和转化率计算同已有文献[11]。

2 结果与讨论

2.1 液化试验结果

表 3 是依据液化试验结果计算的液态产物及其他产物的产率。可以看出,在氢耗量 $\pm 5\%$ 时,煤岩

成分样品液化的转化率可达 80% 以上,油产率 $\pm 50\%$,沥青烯产率 $\pm 5\%$,前沥青烯产率小于 1%,气产率 20% 以上,水产率褐煤在 $\pm 15\%$,烟煤 $\pm 7\%$ 。

2.2 宏观煤岩成分的液化性能

4 种宏观煤岩成分加氢液化试验的结果,其转化率和油产率大小与前人研究结果相吻合,表现出镜煤>亮煤>暗煤>丝炭(表 4)。

从表 4 可以看出,各种煤岩成分样品的煤岩、煤质分析与液化试验结果比较,液化转化率、油产率与活性组分含量、挥发分、氢含量表现出密切的依存关系,说明影响煤液化性能的主要因素仍然是煤的基本性质。

表 3 煤岩成分样品的液化试验结果
Table 3 Results of liquefaction test of coal lithotype samples

煤级	样 品	试验温度 /	氢耗量 /%	水产率 /%	沥青烯 产率/%	前沥青 烯产率/%	气产率 /%	油产率 /%	转化率 /%
褐煤	云南先锋木质煤	440	3.73	16.54	6.28	0.26	21.35	57.71	98.41
	云南寻甸木质煤		5.20	14.49	4.15	0.20	23.01	60.86	97.51
	云南寻甸暗煤		4.56	15.59	3.96	0.16	27.74	53.77	96.66
长焰煤	陕西横山镜煤	450	4.72	7.57	4.97	0.99	26.34	56.31	91.46
	陕西横山亮煤		5.20	7.56	4.77	0.68	27.09	53.54	88.45
	陕西横山丝炭		4.77	8.00	4.18	1.93	30.33	44.18	83.85
	陕西榆林镜煤		4.27	7.67	5.81	0.88	21.70	58.88	90.67
	陕西榆林亮煤		4.64	7.45	4.46	2.00	26.08	53.43	88.78
	陕西榆林丝炭		4.77	6.79	7.95	1.17	27.23	43.10	81.46
气煤	新疆河东亮煤	460	4.14	7.87	3.33	1.10	26.77	51.77	86.71
	新疆河东暗煤		4.48	6.42	2.87	1.51	29.89	44.91	81.12
	新疆河东丝炭		5.88	7.75	3.90	1.19	40.83	27.91	75.70

表 4 煤岩成分样品的煤岩煤质与液化性能的关系
Table 4 Relation of coal quality and liquefaction performance of lithotype samples

样 品	活性组分			煤质分析		加氢液化	
	镜质组	半镜质组	壳质组	V_{daf}	H_{daf}	油产率	转化率
镜 煤	68.9~72.3	8.9~9.6	4.7~5.7	41.08~42.34	5.50~5.52	56.31~58.88	90.67~91.46
亮 煤	52.1~64.2	9.2~13.0	1.8~8.4	38.76~41.64	5.40~5.61	51.77~53.54	86.71~88.78
暗 煤	37.6	20.1	6.2	30.65	4.63	44.91	81.12
丝 炭	34.6~43.3	18.7~21.7	3.0~6.7	34.16~35.83	4.83~5.03	27.91~44.18	75.70~83.85

2.3 显微煤岩组分的液化性能

煤的焦化研究认为,煤中的镜质组和壳质组受热膨胀、熔融并伴有一定量的胶体物质出现,被称为活性组分;而惰质组加热仅出现膨胀,没有熔融现象和液态产物产出,故称为惰性组分。显微组分反应的活性,壳质组>镜质组>惰质组,转化率与活性组分含量成正比^[10,12]。

2.3.1 活性组分

镜质组和壳质组的活性在焦化研究时已被公认,戴和武等对我国煤液化发现,液化转化率与活

性组分(镜质组+半镜质组+壳质组)之间呈现良好的相关关系^[1]。Given 也指出煤的液化性能与具有粘结性的组分含量成正比^[12]。过渡的半镜质组和半丝质组的活性历来存在争议,焦化试验认为半镜质组的 1/3 具有粘结性^[11],而叶道敏对我国西南煤的焦化研究认为,西南煤中的半镜质组的粘结性不足 1/3^[13]。

关于活性组分的归属,本次对数十个样品液化,将镜质组和壳质组作为活性组分,发现它与液化转化率和油产率的相关性均较低(图 1)。而镜质组、半

镜质组和壳质组含量之和作为活性组分与液化性能比较,发现它们具有良好的线性关系。煤的活性组分含量与液化转化率成正比,相关系数高达 0.85,活性组分含量与油产率成正比,相关系数为 0.42(图 2)。

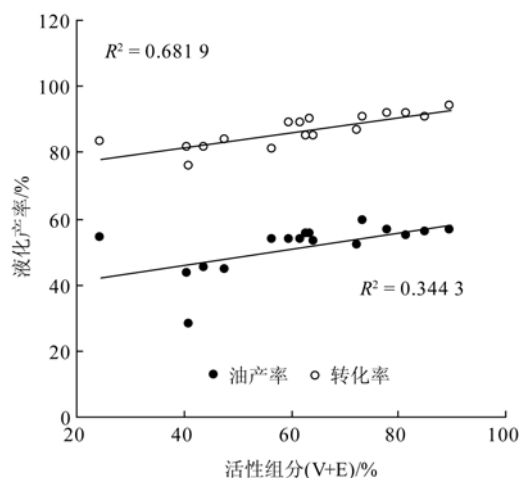


图 1 煤中活性组分(镜质组+壳质组)含量与液化产率的关系

Fig.1 Relation of active maceral content(vitrinite+exinite) and liquefaction yield of coal

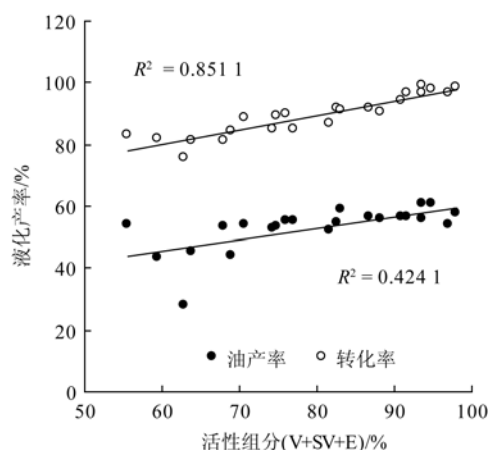


图 2 煤中活性组分(镜质组+半镜质组+壳质组)含量与液化产率的关系

Fig.2 Relation of active maceral(vitrinite+semi-vitrinite+exinite) and liquefaction yield of coal

因此我们认为,半镜质组具有活性,它的含量影响着煤的液化性能。所以活性组分应该包括镜质组、半镜质组和壳质组,这是本次液化试验研究的基本认识。

2.3.2 惰性组分

关于惰质组分的液化,一般认为转化率低。研究认为,提高液化温度,则惰质组的转化率和油产率会明显提高^[14]。半丝质组的活性,叶道敏对我国西南煤的焦化研究认为,西南煤中的半丝质体加热没有塑性,基本上是惰性^[13]。据国外资料报道^[15],澳

大利亚富惰质组煤,除少量弱反射的半丝质组外,具开放细胞结构的半丝质组是不可溶的。一些加拿大煤中,弱反射的半丝质组具有明显的可溶性。捷克斯洛伐克反射率 1.0%的富惰质组煤中,当半丝质组的反射率与镜质组重叠时,数量很有限的部分是可溶的。德国鲁尔高挥发分煤液化,凝胶化半丝质体、粗粒体和部分菌类体(在 $R_{\max} < 1.5\%$ 时)一定程度上显示活性。Given 指出煤中惰质组的 $R_{\max} < 1.5\%$ 时液化性能高,而 $R_{\max} > 1.5\%$ 时液化性能很低^[12]。

我国西北侏罗纪低煤级煤,煤岩组分组成富惰质组,其含量一般 $> 30\%$,显然影响着煤的加工工艺性质。对本次试验样品进行各种显微组分的反射率测定(表 5),在镜质组的平均最大反射率 R_{\max} 为 $0.50\% \sim 0.68\%$ 时,半镜质组的 R_{\max} 在 $0.90\% \sim 1.06\%$ 之间,而半丝质组的 R_{\max} 为 $1.47\% \sim 1.61\%$,丝质组的 R_{\max} 已达 2.0% 以上。

表 5 长焰煤和气煤样品显微组分的反射率(R_{\max})测定结果 %

Table 5 Measurement results of reflectance(R_{\max}) of different macerals of flaming coal and gas coal samples

样品	镜质组	半镜质组	半丝质组	丝质组
内蒙古补连塔	0.50	0.91	1.47	2.17
陕西横山	0.54	0.93	1.48	2.37
新疆哈密三道岭	0.58	0.93	1.61	2.46
新疆河东 32 煤	0.62	0.90	1.50	2.29
新疆河东 41 煤	0.65	1.02	1.50	2.52
新疆韦湖梁	0.68	1.06	1.57	2.55

按照以上观点可以认为,我国西北地区低煤级烟煤中部分 $R_{\max} < 1.50\%$ 的半丝质组分在液化过程中存在反应活性,但活性肯定低于同一煤中的半镜质组,所以半丝质组的活性是很有限的,而 $R_{\max} > 1.50\%$ 的惰质组分已不具反应活性。惰质组分的液化,转化率和油产率相对低,而气产率高,这也是本次液化试验的认识。

3 结 论

综上所述,由于本身性质的差异,不同宏观煤岩成分的液化性能各不相同。表现在转化率和油产率上,镜煤分别为 $90.67\% \sim 91.46\%$ 和 $56.31\% \sim 58.88\%$;亮煤分别为 $86.71\% \sim 88.78\%$ 和 $51.77\% \sim 53.54\%$;暗煤分别为 81.12% 和 44.91% ,丝炭分别为 $75.70\% \sim 83.85\%$ 和 $27.91\% \sim 44.18\%$ 。液化性能呈现出镜煤 $>$ 亮煤 $>$ 暗煤 $>$ 丝炭。

显微组分的液化性能,不仅镜质组、壳质组液化具有反应活性,半镜质组也具有一定的活性,活性组分(镜质组+半镜质组+壳质组)含量与液化转化率、

油产率表现出良好的正比关系。对于惰质组的液化性能,在我国西北地区的低煤级煤中, $R_{\max}<1.50\%$ 的半丝质组分在液化过程中有反应活性,其活性低于同一煤中的半镜质组,而 $R_{\max}>1.50\%$ 的惰质组分已不具反应活性。

参考文献

- [1] 戴和武,马治邦. 适合直接液化的烟煤特性研究[J]. 煤炭学报, 1988, 13(2): 80-87.
- [2] 朱晓苏. 中国煤炭直接液化优选煤种的研究[J]. 煤化工, 1997 (3): 32-39.
- [3] 舒歌平,史士东,李克健. 煤炭液化技术[M]. 北京:煤炭工业出版社, 2003.
- [4] 郭万喜,刘兵元,李萍. 不同煤种配置直接液化试验研究[J]. 煤化工, 2004 (2): 10-15.
- [5] 刘兵元. 大有高硫褐煤直接液化试验研究[J]. 煤质技术, 2004 (3): 56-57.
- [6] 叶道敏. 霍林河褐煤显微组分加氢液化性状的研究[J]. 煤田地质与勘探, 2005, 33 (6): 1-4.
- [7] 崔洪,杨建丽,刘振宇,等. 煤直接液化残渣的性质与气化制氢[J]. 煤炭转化, 2001, 24 (1): 15-20.
- [8] 叶青. 神华集团煤直接液化示范工程[J]. 煤炭科学技术, 2003, 31(4): 1-3.
- [9] 司胜利,李小彦,田新娟,等. 我国低煤级煤的液化性能研究[J]. 煤田地质与勘探, 2009, 37 (3): 14-17.
- [10] 周师庸. 应用煤岩学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1985.
- [11] 凌开成,申峻,邹纲明,等. 杨村烟煤与石油渣共处理反应特性的研究[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(2): 139-143.
- [12] GIVEN P H, CRONAUER D C, SPACKMA W, et al. Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics 2. Role of petrographic composition[J]. Fuel, 1975, 54(1): 40-49.
- [13] 叶道敏,罗俊文,肖文钊,等. 中国西南地区煤岩显微组分性质成因及其应用[M]. 北京:地质出版社, 1997.
- [14] 李文华. 东胜-神府煤的煤质特征与转化特征[D]. 北京:煤炭科学研究总院, 2001: 79-100.
- [15] 赵师庆. 实用煤岩学[M]. 北京:地质出版社, 1991.

《煤田地质与勘探》被评为陕西省精品科技期刊

2009 年 12 月,陕西省出版物审读中心、陕西省科技期刊编辑学会根据《关于开展 2009 年陕西省科技期刊审读的通知》要求,组织专家对省内 161 种科技期刊进行了审读,主要根据期刊的影响因子、总被引频次、他引总引比、基金论文比、国内外数据库收录情况、获奖情况及编校质量等指标进行综合打分,最终评选出精品科技期刊 24 种、优秀科技期刊 52 种、特色科技期刊 18 种。《煤田地质与勘探》在 161 种科技期刊中脱颖而出,被评为陕西省精品科技期刊。2010 年 4 月 16 日,陕西省科技期刊编辑学会召开了“陕西省科技期刊办刊经验交流暨表彰大会”,对评为精品、优秀、特色的科技期刊进行了表彰并颁发了荣誉证书。

《煤田地质与勘探》杂志多年来致力于发表优秀的科技论文,突出学科专业特色,坚持学术质量与编校质量并重的原则,期刊各项评价指标均位居矿业工程类期刊的中上水平,在国家有关部门组织的期刊评比中均得到了评审专家的一致好评。本刊已连续 5 次入选中文核心期刊、中国科技核心期刊、RCCSE 中国核心学术期刊;是中国科学引文数据库、中国科技论文统计与分析源期刊;被美国《化学文摘》、美国《剑桥科学文摘》、《日本科学技术社数据库》、《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、《万方数据—数字化期刊群》、《中文科技期刊数据库》等国内外重要数据库收录。

(梅新)