

廖静,马风云,孙志强,等.空化洗油机械溶胀对新疆准东西沟煤液化性能的影响[J].煤炭学报,2016,41(5):1279-1286. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.0137

Liao Jing, Ma Fengyun, Sun Zhiqiang, et al. Effect of swelling mechanically with cavitated creosote oil on liquefaction properties of Xigou coal from Xinjiang Zhundong[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(5): 1279-1286. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.0137

## 空化洗油机械溶胀对新疆准东西沟煤液化性能的影响

廖 静<sup>1,2</sup>, 马风云<sup>1,2</sup>, 孙志强<sup>1,2</sup>, 刘景梅<sup>1,2</sup>, 刘月娥<sup>1,2</sup>, 张晓静<sup>3</sup>

(1. 新疆大学 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; 2. 新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046; 3. 煤炭科学技术研究院有限公司煤化工分院, 北京 100013)

**摘 要:**以空化洗油为溶剂,对新疆西沟自然溶胀煤样进行二次机械溶胀,考察机械溶胀对煤样加氢液化性能的影响。研究结果显示,煤样机械溶胀后,颗粒结构更为疏松,棱角变钝,体积平均粒径和真密度分别减小了60.52%和8.06%,比表面积和溶胀度分别增加了90.91%和25.18%;失重过程可分为110~330,330~550和550~1 000℃等3个阶段,但失重率分别增加了189.15%,28.22%和30%,总失重率增加了64.79%,质量变化速率分别增加了208.9%,24.62%和30.01%,在330~430℃温度段的热解活化能降低了4.5 kJ/mol;脂碳率 $f_{al}$ 由0.31降至0.22,芳香簇尺寸指数 $X_b$ 由0.12增加至0.21;沥青质产率、油产率和转化率分别提高了40.78%,8.87%和8.44%,气产率减小了36.03%,氢耗量有所降低。

**关键词:**机械溶胀;西沟煤;直接液化;空化洗油

中图分类号:TQ529.1

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2016)05-1279-08

### Effect of swelling mechanically with cavitated creosote oil on liquefaction properties of Xigou coal from Xinjiang Zhundong

LIAO Jing<sup>1,2</sup>, MA Feng-yun<sup>1,2</sup>, SUN Zhi-qiang<sup>1,2</sup>, LIU Jing-mei<sup>1,2</sup>, LIU Yue-e<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao-jing<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process(Xinjiang Uyghur Autonomous Region), Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 3. Coal Coal Chemical Industry Institute of Science and Technology Co., Ltd. Branch, Beijing 100013, China)

**Abstract:** With cavitated creosote oil as a swelling solvent, nature swollen Xigou coal sample was secondly swelled mechanically by a planetary ball mill for investigating the effect of swelling mechanically on the properties of direct hydrogenation liquefaction of the sample. The investigating results indicate that after the sample is swelled mechanically, the structure became more loose, the volume average diameter and true density decreased by 60.52% and 8.06%, respectively, and the specific surface area and swelling degree increase by 90.91% and 25.18%, respectively. The weight loss process might be still divided into three phases, i. e. 110-330, 330-550 and 550-1 000 °C, but the weight losses increase by 189.15%, 28.22% and 30%, and the rates of weight loss increase by 208.9%, 24.62% and 30.01%, respectively, and the final weight loss increases by 64.79%. The  $f_{al}$  decreases from 0.31 to 0.22 and  $X_b$  increases from 0.12 to 0.21. Yields of asphalt, oil and conversion increased by 40.78%, 8.87% and 8.44%, respectively, gas yield decreased by 36.03%, and H<sub>2</sub> consumption decreased slightly.

**Key words:** swelling mechanically; Xigou coal; liquefaction; cavitated creosote oil

收稿日期:2016-02-01 修回日期:2016-03-31 责任编辑:张晓宁

基金项目:自治区国际合作资助项目(20146007);国家自然科学基金资助项目(21276219)

作者简介:廖静(1990—),女,新疆哈密人,硕士研究生。E-mail:571871373@qq.com。通讯作者:马风云(1955—),女,新疆哈密人,教授,博士生导师。E-mail:ma\_fy@126.com

诸多研究表明,在对物料进行机械粉末化处理中,常伴有化学过程,导致物料出现晶格缺陷、晶格畸变<sup>[1]</sup>、结晶度降低<sup>[2]</sup>等现象,分子或原子活性被提高<sup>[3]</sup>,发生化合、分解、置换或脱水等化学反应<sup>[4]</sup>。芋艳敏<sup>[5]</sup>采用德国 P4 高能行星磨处理煅烧后的煤矸石,发现球磨 1 h,其高岭石晶体位于 0.257 4 nm 的衍射峰消失,(-201)晶面被破坏,位于 0.449 8 nm 和 0.425 5 nm 的衍射峰高降低。继续球磨至 5 h,后两处的衍射峰也消失了,高岭石的晶体结构完全被破坏。李雯雯<sup>[6]</sup>机械球磨电气石,发现电气石产生晶格膨胀,红外谱图的谱峰出现简并和宽化特征,[SiO<sub>4</sub>]谱带发生红移并最终消失。Obrova 等<sup>[7]</sup>采用机械力化学法制备的层状结构 LiMO<sub>2</sub>(M 取 Ti, Mn, Fe, Co, Ni),比表面积大,电化学活性好。陈鼎<sup>[8]</sup>利用活性球机械球磨法研究了 Fe-Zn, Fe-Sb 等合金系的固液相反应过程。固相为铁球,液相分别为高温金属 Zn 液和 Sb 液,球磨 48 h。对于 Fe-Zn 合金系,当温度为 450, 550, 650 和 720 °C 时,分别直接获得 FeZn<sub>13</sub>, FeZn<sub>10.98</sub>, FeZn<sub>0.87</sub> 和 Fe<sub>11</sub>Zn<sub>40</sub> 粉末状合金。对于 Fe-Sb 合金系,温度为 720 和 770 °C 时,分别获得 FeSb<sub>2</sub> 和 FeSb 粉末状合金。任健军<sup>[9]</sup>和袁泉<sup>[10]</sup>等研究了机械球磨对宁夏清水营煤热解性能的影响,以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂,与煤样共磨 7 h,与不加入 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的空白实验相比,在温度 380 ~ 510 °C 段,煤样的活化能由 163.6 kJ/mol 降低至 152.1 kJ/mol。陈镛<sup>[11]</sup>研究了机械球磨对宁夏清水营煤与四氢萘供氢反应的影响。在煤粉:四氢萘:铁球=1:3:15 和转速 300 r/min 条件下机械球磨 4 h,煤样的油产率和

转化率分别达到 30% 和 50%,与无球磨的空白实验相比,分别增加了 25.5 和 39 个百分点。Peter 等<sup>[12]</sup>用高能球磨机研磨两种褐煤发现,机械球磨一方面可破坏煤中的羧基、酯基、醚氧键,促使芳环取代基的脱落,但另一方面又加剧了煤中有机质的芳构化。文献[13]选用水为溶胀剂对粉煤灰进行球磨,发现粉煤灰中吸附水释放、石英相变、碳氧化和碳酸钙分解等的温度均有所降低,所含的 4 配位和 6 配位铝氧多面体结构也发生了变化。何芳等<sup>[14]</sup>以空化洗油为溶胀剂,对新疆准东煤田西沟煤样进行了自然溶胀和二次微波溶胀,发现两者加氢液化的油产率从原煤样的 63.66% 分别提高到 64.81% 和 75.62%,转化率从 84.74% 分别提高到 86.43% 和 89.05%。显然,煤样经过自然溶胀尤其是微波溶胀后,其直接液化性能得到显著提高。本文旨在上述工作基础上,利用 ND7-2L 行星式球磨机,对自然溶胀油煤浆进行二次机械溶胀,通过工业分析、元素分析、SEM、粒径分析、溶胀度分析、真密度分析、热重分析、红外分析、核磁分析和直接液化评价实验等,探讨机械溶胀对该煤样分子结构的改变和直接液化性能的影响。

## 1 实 验

### 1.1 原料性质

#### 1.1.1 煤 样

煤样取自新疆准东煤田西沟煤矿,编号为 0 号。以空化洗油为溶胀剂,制备的自然溶胀煤样编号为 1 号,机械溶胀煤样编号为 2 号。表 1 给出了 3 个煤样的工业分析、元素分析及 0 号煤样的岩相分析结果。

表 1 煤样的工业、元素和岩相分析结果

Table 1 Proximate, ultimate and petrographical analysis of coal samples

煤样	工业分析/%				元素分析/%					H/C	O/C	镜质组/%	壳质组/%	惰质组/%	R <sub>o</sub>
	M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	FC <sub>daf</sub>	C <sub>daf</sub>	H <sub>daf</sub>	O <sub>daf</sub> *	N <sub>daf</sub>	S <sub>1,daf</sub>						
0 号	2.21	3.59	43.86	56.14	78.63	5.29	14.42	1.25	0.41	0.81	0.14	84.90	1.53	13.57	0.5
1 号	1.27	5.51	51.75	48.25	75.61	5.55	15.81	1.59	1.44	0.88	0.16				
2 号	3.26	5.60	57.87	42.13	77.92	5.15	13.52	1.86	1.55	0.79	0.13				

注:\*表示由差减法获得。

由表 1 可知,0 号煤样具有高挥发分、高 H/C 比、高镜质组、低水分、低灰分和低硫等特点。依据 GB 5751—2009,该煤样属于低阶长焰煤。相对于 1 号煤样,经过机械溶胀后,2 号煤样的水分由 1.27% 增加至 3.26%,增加了 156.69%。这可能是由于在强大的机械力作用下,煤分子中部分弱化学键断裂,产生了 H· 和 O·,两者反应结合生成了水,且其生成速率大于气化速率;挥发分由 51.75% 增加至 57.87%,

增加了 11.83%,这表明煤样中重质组分在机械溶胀过程中向轻质组分转变;H 含量由 5.55% 降至 5.15%,降低了 7.21%;O 含量由 15.81% 降至 13.52%,降低了 14.48%,这些都进一步表明在机械溶胀过程中有水的生成。

#### 1.1.2 洗 油

原洗油来自于新疆鑫联公司,经空化反应后,其含量 ≥ 0.5% 的组分见表 2。

表2 空化洗油各组分含量及其相关物性参数  
Table 2 Components content and relative physical parameters of creosote oil

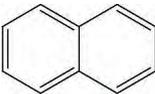
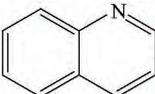
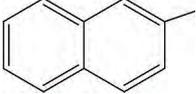
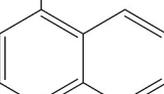
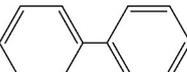
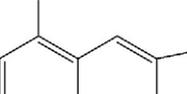
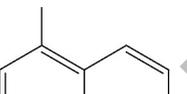
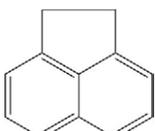
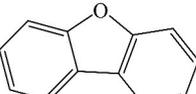
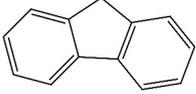
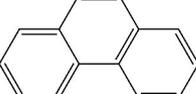
物质	分子式	摩尔分 数/%	$\delta/$ $(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{\frac{1}{2}}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
萘		11.10	20.24	218
喹啉		3.49	25.68	237
2-甲基萘		20.47	20.15	241
1-甲基萘		11.42	19.97	246
联苯		5.19	19.38	256
1,7-2 甲基萘		2.70	20.63	263
1,6-2 甲基萘		3.96	20.67	265~266
苊		14.64	22.13	278
氧芴		10.37	23.46	287
芴		8.05	24.48	293
蒽		8.62	27.89	340

表2中各组分的含量为重新归一值。根据文献[14],空化洗油平均溶解度参数 $\delta$ 为21.97( $\text{J}/$

$\text{cm}^3$ ) $^{1/2}$ ,0号煤样的溶解度参数 $\delta$ 为24.4( $\text{J}/\text{cm}^3$ ) $^{1/2}$ 。两者相近。根据相似相溶原理,空化洗油为适宜的溶胀剂。

## 1.2 实验过程

### 1.2.1 自然溶胀过程

称取一定量的0号煤样置于烧杯中,按照空化洗油/煤样质量比为5:1加入洗油,并加入磁子,用保鲜膜密封烧杯口。在DF-101S集热式恒温加热搅拌器中,60 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温搅拌11h,制得自然溶胀油煤浆。然后,将其分为两部分:一部分油煤浆,在真空度0.08MPa条件下抽滤,再用丙酮洗涤滤饼多次,直至滤液呈无色,以除去残留洗油。将滤饼置于鼓风干燥箱中,在110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥8h,密封保存于干燥皿中,编号为1号。另一部分油煤浆留做机械溶胀使用。

### 1.2.2 机械溶胀过程

将上述另一部分油煤浆放入ND7-2L行星式球磨机(南京莱步公司)进行机械溶胀。球磨机配备500mL聚四氟乙烯磨罐。玛瑙磨球有直径为10mm(大球)和6mm(小球)两种规格。机械溶胀条件为 $m(\text{磨球}):m(\text{煤样})=3:1$ ,大:小球(个数)=1:2,机械溶胀时间80min。机械溶胀结束后,除去洗油的过程如1.2.1节所述,最终所得煤样编号为2号。

### 1.2.3 溶胀度(Q)测定

准确称取1g煤样,置于10mL平底离心试管中,在3000r/min的转速下离心,每隔15min测定煤样高度1次,直至前后两次测量值不变。煤样溶胀前后的最终测量值分别记为 $h_1$ 和 $h_2$ ,平行重复3次,取算术平均值 $\bar{h}_1$ 和 $\bar{h}_2$ ,得到煤样的溶胀度 $Q=\bar{h}_2/\bar{h}_1$ 。

### 1.2.4 真密度测定

依据GB/T 23561.2—2009,以四氢萘为溶剂,采用比重瓶法测定煤样的真密度。

### 1.2.5 直接液化过程

根据本实验室前期研究工作<sup>[15]</sup>,在0号煤样适宜的加氢液化反应条件,即反应温度430 $^{\circ}\text{C}$ ,反应时间60min,氢初压7.0MPa,四氢萘为溶剂,S+Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>为催化剂,S:Fe(摩尔比)=2:1,对1号煤样和2号煤样分别做加氢液化实验。反应结束后,气产物用气袋收集,用岛津GC-2014C气相色谱分析其气相组成,计算气产率。固液相产物依次用正己烷和四氢呋喃抽提,依据正己烷和四氢呋喃可溶物质量分别计算油产率和沥青质产率。转化率%=气产率%+油产率%+沥青质产率%。

## 1.3 测试、表征及其条件

表面形貌分析(SEM)在SU8010型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司)上完成。加速电压为

0.1 ~ 30 kV, 样品分析前进行喷金处理。粒径用 Mastersizer 2000 型激光粒度仪(中国欧美克公司, 测定范围 0.02 ~ 2 000  $\mu\text{m}$ )测定。

热重分析(TGA)采用 SDT-Q600 热重分析仪(美国 TA)。操作条件:气氛为  $\text{N}_2$ , 气体流速为 100 mL/min, 温度为室温至 1 000  $^\circ\text{C}$ , 升温速率为 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

工业分析和元素分析依据 GB/T 212—2008 和 GB/T 476—2008, GB/T 19227—2008 和 GB/T 214—2007 进行。

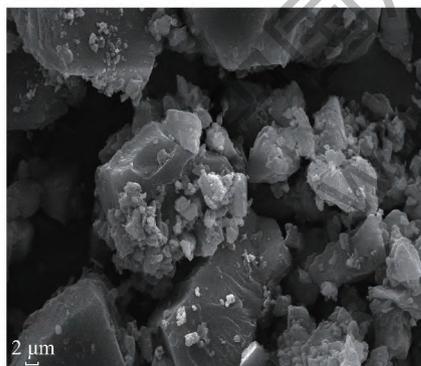
红外光谱分析(FT-IR)采用 EQUINOX-55 傅利叶变换红外光谱仪(德国 Bruker), 分辨率 4.0  $\text{cm}^{-1}$ 。升温速率为 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 在 4 000 ~ 500  $\text{cm}^{-1}$  波段扫描, 累加扫描 16 次。溴化钾压片制样(样品与溴化钾质量比为 1 : 400)。

核磁共振分析采用 AV300 核磁共振谱仪(德国 Bruker), 采用交叉极化方法, 转子 4 mm, 转速 12 kHz, 弛豫时间 5 s。

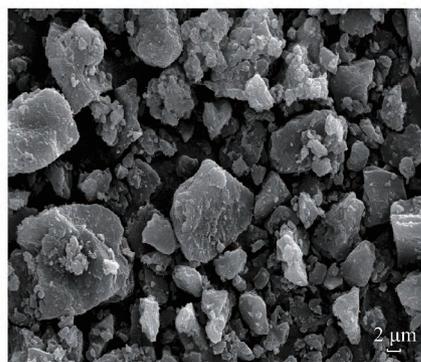
## 2 机械溶胀结果与讨论

### 2.1 物理结构变化

图 1 为 1 号和 2 号煤样放大 5 000 倍的 SEM 照片。由图 1 可见, 1 号煤样主体平整, 棱角分明, 结构



(a) 1号煤



(b) 2号煤

图 1 1 号和 2 号煤样的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of No. 1 and No. 2 coal samples

致密。2 号煤样表面粗糙, 结构疏松, 形状圆滑, 粒径变小。显然有利于煤样的加氢液化过程。

表 3 给出了 2 个煤样的相关物理参数及其比较值。由表 3 可知, 煤样经过机械溶胀, 因受溶剂的溶胀作用、球磨的机械力作用以及两者的相互作用等综合影响, 体积平均粒径由 15.12  $\mu\text{m}$  减小到 5.97  $\mu\text{m}$ , 降低了 60.52%; 比表面积由 0.66  $\text{m}^2/\text{g}$  增加为 1.26  $\text{m}^2/\text{g}$ , 增加了 90.91%; 溶胀度由 1.628 增加为 2.038, 增加了 25.18%; 真密度由 1.154  $\text{g}/\text{cm}^3$  降低为 1.060  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 降低了 8.06%。

表 3 1 号和 2 号煤样的相关物理参数及其比较

Table 3 Relative physical parameters and the comparison of No. 1 and No. 2 coal samples

煤样	体积平均 粒径/ $\mu\text{m}$	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	溶胀度	真密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
1 号	15.12	0.66	1.628	1.154
2 号	5.97	1.26	2.038	1.061
变化率/%	-60.52	90.91	25.18	-8.06

### 2.2 TGA 分析

图 2 给出了 1 号和 2 号煤样的 TG-DTG 曲线。由图 2 可知, 2 个煤样的失重过程均大致可分为 3 个阶段, 即 100 ~ 330, 330 ~ 550 和 550 ~ 1 000  $^\circ\text{C}$ 。这 3 个阶段的变化趋势基本一致, 表明机械溶胀尚不能改变煤分子的网状骨架结构。

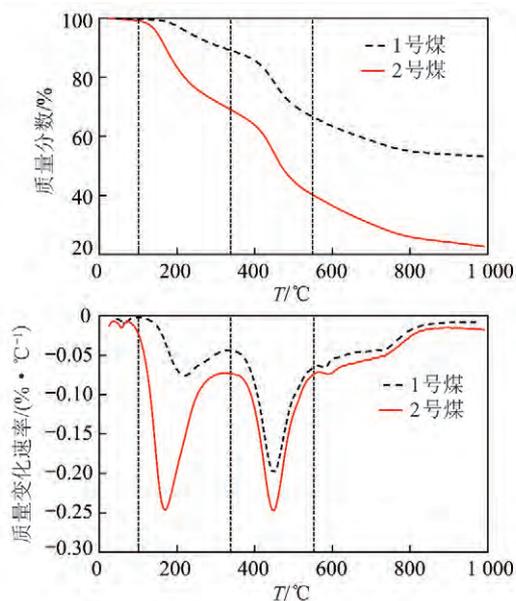


图 2 1 号和 2 号煤样的 TG-DTG

Fig. 2 TG-DTG images of No. 1 and No. 2 coal samples

第 1 阶段(100 ~ 330  $^\circ\text{C}$ ), 主要是气体脱附、-COOH 断裂、残留洗油和部分低分子物质的脱除。在此阶段, 1 号煤样的失重率为 10.51%, 失重峰

出现在 220 °C 处,最大质量变化速率为 0.076 4%/°C。2 号煤样的失重率为 30.39%,失重峰出现在 170 °C 处,最大质量变化速率为 0.236%/°C。显然,相对于 1 号煤样,2 号煤样的失重率增加了 189.15%,质量变化速率增加了 208.9%,失重峰对应的温度向低温方向移动了 50 °C。这表明机械溶胀可削弱甚至破坏煤样中小分子流动相与大分子固定相间的弱氢键<sup>[14]</sup>,促进了小分子从交联、镶嵌的网状结构中逸出。

第 2 阶段(330 ~ 550 °C),以煤样的干馏为主,即煤样中有机质裂解,大分子结构中的侧链、连接各单元的桥键等共价键断裂。在该阶段,1 号煤样的失重率为 22.96%,最大失重峰出现在 450 °C 处,最大质量变化速率为 0.199%/°C。2 号煤样的失重率为 29.44%,最大失重峰对应的温度未变,最大质量变化速率为 0.248%/°C。相对于前者,2 号煤样的失重率增加了 28.22%,质量变化速率增加了 24.62%。这应该是由机械溶胀削弱甚至打断了煤样中部分桥键、脂肪侧链等化学键,促进了有机质的裂解反应。

第 3 阶段(550 ~ 1 000 °C),主要是半焦缩聚,析出 H<sub>2</sub>,CO 和少量 CH<sub>4</sub><sup>[16]</sup>。在此阶段,1 号煤样的失重率为 13.43%,在 580 °C 和 730 °C 处分别出现了 2 个小失重峰,质量变化速率分别为 0.066 4% 和 0.044 7%/°C。2 号煤样的失重率为 17.46%,在相同位置处也出现 2 个小失重峰,质量变化速率分别为 0.073 8%/°C 和 0.052 4%/°C。相对于前者,2 号煤样的失重率增加了 30.01%,质量变化速率分别增加了 11.14% 和 17.23%。

综上所述,相对于 1 号煤样,经机械溶胀后,2 号煤样的总失重率达到了 77.29%,增加了 64.79%。这意味着机械溶胀对煤样的分子结构具有明显影响。

依据图 2,利用 Coats-Redfern 积分法<sup>[17]</sup>,采用一级反应动力学模型,计算 2 个煤样在液化反应温度 330 ~ 430 °C 内的热解动力学参数。图 3 和表 4 分别

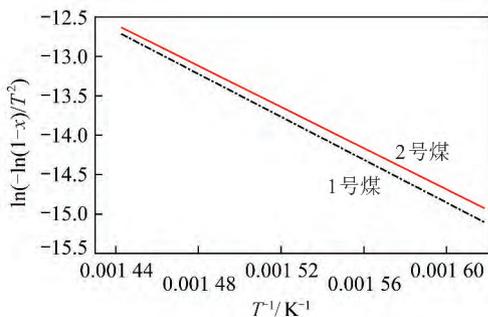


图 3 1 号和 2 号煤样的阿伦尼乌斯图

Fig. 3 Arrhenius diagram of No. 1 and No. 2 coal samples

给出了相应的阿伦尼乌斯图和计算结果。由表 4 可知,方程线性相关系数  $R^2$  均大于 0.99,表明 Coats-Redfern 法适用于该煤样在 330 ~ 430 °C 的活化能估算。经机械溶胀后,煤样的活化能由 113.1 kJ/mol 减小为 108.6 kJ/mol,降低了 4.5 kJ/mol。

表 4 1 号和 2 号煤样在 330 ~ 430 °C 的热解动力学参数  
Table 4 Pyrolysis kinetics parameters of No. 1 and No. 2 coal samples in 330-430 °C

煤样	$T_{\text{range}}/$ °C	$E/$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$A/$ 10 <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	$R^2$
1 号	330 ~ 430	113.1	2.28	0.993
2 号	330 ~ 430	108.6	1.10	0.992

## 2.3 分子结构变化

### 2.3.1 FT-IR 表征

图 4 为机械溶胀前后煤样的归一化红外谱图。由图 4 可见,两煤样的出峰位置和数量基本一致,但吸收强度有所不同。这表明机械溶胀前后煤样中官能团的类型是一致的,也说明机械溶胀只能对煤样的分子结构有一定影响,但并不能破坏其基本结构。但较之 1 号煤样,2 号煤样除 1 300 ~ 1 000 cm<sup>-1</sup> 内的醚氧官能团吸收峰强度略有增加外,其余各峰强度均有所降低。这表明机械溶胀确实可以破坏煤样中的一些弱氢键、羧基等弱化学键,且被洗油溶出,在洗涤过程中被除去。

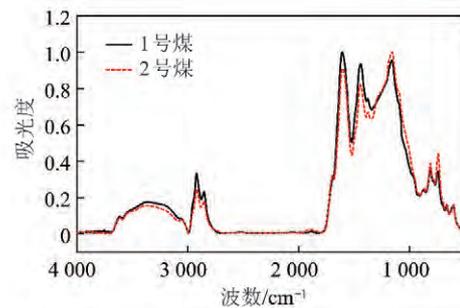


图 4 1 号和 2 号煤样的 FTIR

Fig. 4 FTIR spectra of No. 1 and No. 2 coal samples

为定量分析机械溶胀对煤样微观结构的影响,依据文献<sup>[18-19]</sup>,采用 Peakfit 分峰软件对图 4 做分峰解析,其分峰拟合结果见表 5。由表 5 可知,机械溶胀对煤样中的 -CH<sub>2</sub> 官能团影响显著,对羟基醚氢键、羟基环氢键、-CH<sub>3</sub> 和芳基醚中的 C-O 振动键等影响较大,对其他官能团影响较小。相对于 1 号煤样,2 号煤样中的 -CH<sub>2</sub> 降低超过 10 个百分点,而羟基醚氢键、羟基环氢键、-CH<sub>3</sub> 和芳基醚中的 C-O 振动键等变化均超过 7 个百分点。

表5 1号和2号煤样分峰拟合结果及其比较

Table 5 Fitting results and comparison of No. 1 and No. 2 coal samples

官能团	$a_1$	$a_2$	$\Delta_1$
自由羟基氢键	4.88	4.98	0.10
羟基 $\pi$ 氢键	13.63	9.81	-3.82
自缔合羟基氢键	12.65	16.74	4.09
羟基醚氢键	31.73	40.23	8.50
羟基环氢键	33.57	25.96	-7.61
对称 $\text{CH}_2$ 伸缩振动	26.96	28.06	1.10
对称 $\text{CH}_3$ 伸缩振动	9.93	9.88	-0.05
CH 伸缩振动	16.31	15.93	-0.38
不对称 $\text{CH}_2$ 伸缩振动	38.97	27.23	-11.74
不对称 $\text{CH}_3$ 伸缩振动	9.84	16.91	7.07
不饱和羧酸 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	3.32	0.65	-2.67
芳香烃的 $\text{C}=\text{C}$ 振动	26.91	24.65	-2.26
$\text{CH}_3-$ , $\text{CH}_2-$ 的变形振动	10.14	10.87	0.73
$\text{CH}_3-\text{Ar}$ , R 的振动	9.68	7.42	-2.26
芳基醚中的 $\text{C}-\text{O}$ 振动	16.57	25.03	8.46
羟基苯、醚中的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动	33.38	31.38	-2.00

注:  $a_1, a_2$  分别为 1, 2 号煤样的峰面积;  $\Delta_1 = a_2 - a_1$ 。

对于图 4 中 2 号煤样醚氧官能团含量有所增加, 这可能是由于在强烈的机械力作用下, 煤样中部分弱化学键断裂, 生成新的不饱和基团, 与罐内氧气发生反应所致。为了验证这一猜想, 用氩气替代空气, 进行了煤样在氩气气氛下的机械溶胀实验, 煤样编号为 2-Ar。图 5 和表 6 分别给出了 2 号和 2-Ar 煤样的红外谱图和在该段内的分峰拟合结果。

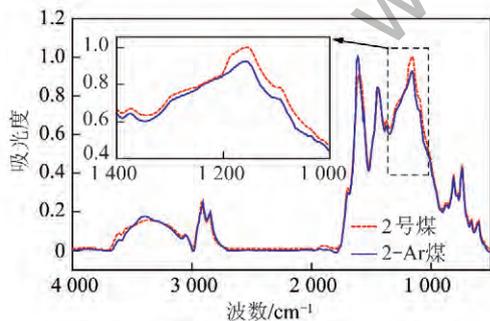


图5 2号和2号-Ar煤样的FTIR

Fig. 5 FTIR spectra of No. 2 and No. 2-Ar coal samples

由图 5 可见, 2 号煤样的醚氧官能团吸收峰强度确实高于 2-Ar 煤样。由表 6 可知, 2-Ar 煤样的  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{O}$  官能团含量均有所降低。由此证明 2 号煤样醚氧官能团含量的增加确实是其与罐内氧气发生反应所致。在实验条件下, 罐内温度约  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 远低于长焰煤的着火温度  $275\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 。若无机力作用, 煤样几乎不会与空气发生氧化反应。

表6 2号和2-Ar煤样在  $1300\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  段的分峰拟合结果及其比较Table 6 Fitting results and comparison of No. 2 and No. 2-Ar coal samples in  $1300\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 

官能团	$a_2$	$a_3$	$\Delta_2$
不饱和羧酸 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	0.65	0.24	-0.41
芳香烃的 $\text{C}=\text{C}$ 振动	24.65	27.74	3.09
$\text{CH}_3-$ , $\text{CH}_2-$ 的变形振动	10.87	12.52	1.65
$\text{CH}_3-\text{Ar}$ , R 的振动	7.42	9.61	2.19
芳基醚中的 $\text{C}-\text{O}$ 振动	25.03	21.51	-3.52
羟基苯、醚中的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动	31.38	26.48	-4.90

注:  $a_3$  为 2-Ar 煤样的峰面积;  $\Delta_2 = a_3 - a_2$ 。

### 2.3.2 $^{13}\text{C}$ -NMR 表征

对机械溶胀前后煤样进行  $^{13}\text{C}$ -NMR 表征分析, 并采用 Peakfit 分峰软件, 根据文献 [20-21] 对峰位的归属, 优化得到峰位拟合图, 如图 6 所示。参照文献 [22], 依据图 6 中各子峰的相对面积, 计算其相关结构参数, 见表 7。

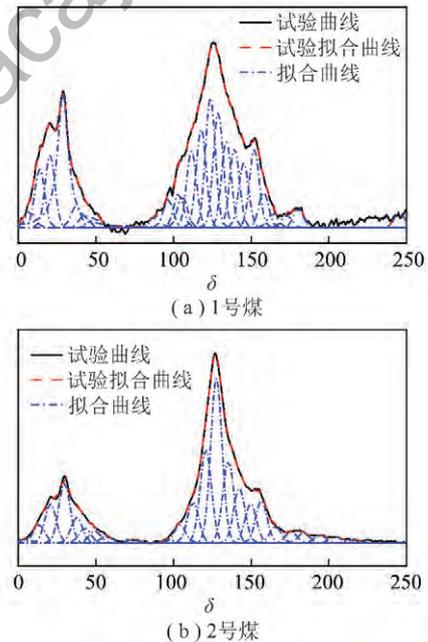
图6 1号和2号煤样的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱图Fig. 6  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of No. 1 and No. 2 coal samples

图 6 表明, 两个煤样的碳骨架群相同, 但相对含量具有差异。这也表明机械溶胀不会改变煤样中的官能团类型。由表 7 可知, 相对于 1 号煤样, 2 号煤样的  $X_b$  增加了 9 个百分点, 芳碳率增加了 9 个百分点, 意味着经机械溶胀后, 煤样芳香簇尺寸增大, 芳构化程度增强, 与文献 [12] 相一致; 另外, 脂碳率降低了 9 个百分点, 与红外分析结果相吻合。  $f_a^c$ ,  $f_a^p$  和  $f_{al}^o$  共增加 5 个百分点, 因其与煤样含氧官能团相关, 这也证实了煤样与罐内氧气发生氧化反应的猜想。

表7 1号和2号煤样的碳骨架结构参数

Table 7 Carbon structure parameters of No. 1 and No. 2 coal samples

煤样	$f_a$	$f_a^I$	$f_a^C$	$f_a^H$	$f_a^N$	$f_a^P$	$f_a^S$	$f_a^B$	$f_{al}$	$f_{al}^H$	$f_{al}^*$	$f_{al}^O$	$X_b$
1号	0.69	0.66	0.03	0.38	0.28	0.09	0.11	0.08	0.31	0.2	0.1	0.01	0.12
2号	0.78	0.72	0.06	0.35	0.37	0.1	0.12	0.15	0.22	0.12	0.08	0.02	0.21

注:  $f_a$  为芳碳率;  $f_a^I$  为芳环中  $SP^2$  杂化碳占总碳的百分数;  $f_a^C$  为羰基碳;  $f_a^H$  为质子化芳碳;  $f_a^N$  为非质子化芳碳;  $f_a^P$  为酚羟基碳;  $f_a^S$  为烷基取代碳;  $f_a^B$  为桥头碳;  $f_{al}$  为脂碳率;  $f_{al}^H$  为亚甲基或次甲基碳;  $f_{al}^*$  为甲基碳或季碳;  $f_{al}^O$  为氧接脂碳;  $X_b$  = 桥接芳碳/芳香碳。

### 3 加氢液化结果

机械溶胀前后煤样加氢液化结果和气相产物组成如图7和表8所示。由图7可见,相对于1号煤样,经机械溶胀后,2号煤样的沥青质产率、油产率和转化率分别提高了40.78%,8.87%和8.44%,气产率减小了36.03%。在此前提下,由表8可知,2号煤样气相产物中  $H_2$  含量不仅未减小,反而增加了约4个百分点,即氢的利用率提高了。2号煤样气产率降低,可能是因为机械溶胀使其脂碳率降低所致(图6和表7)。因为,在煤加氢液化过程中,脂碳群碳比芳

碳群碳更易从固相转化为液相,再进一步转化为气相。

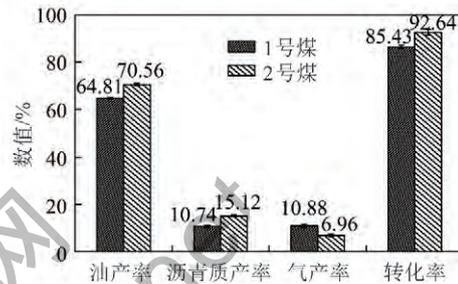


图7 1号和2号煤样液化结果

Fig. 7 Liquefaction results of No. 1 and No. 2 coal samples

表8 1号和2号煤样的液化气相产物组成及其含量

Table 8 Gas components and its contents of No. 1 and No. 2 coal samples liquefaction

煤样	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_3H_8$	$C_3H_6$	$i-C_4H_{10}$	$n-C_4H_{10}$	$t-C_4H_8$	$i-C_4H_8$	$c-C_4H_8$	$i-C_5H_{12}$	$n-C_5H_{12}$	$CO_2$	$H_2S$	$CO$	$H_2$
1号	5.92	2.77	0.03	0.82	—	0.16	—	0.01	—	0.02	0.02	—	1.77	0.84	1.95	85.71
2号	6.77	1.93	0.02	—	—	0.10	—	0.01	—	0.01	—	—	1.82	—	—	89.33

### 4 结论

(1)机械溶胀煤样的体积平均粒径和真密度分别减小了60.52%和8.06%,比表面积和溶胀度分别增加了90.91%和25.18%。

(2)机械溶胀能够在一定程度上破坏煤样的分子结构,削弱甚至打断煤样中的一些弱氢键、—COOH、桥键等弱键,导致煤样失重率增大。其中,对100~330℃内小分子物质作用最强,失重率约增加190%,对330~550℃内有机质裂解和550~1000℃半焦缩聚的影响减弱且相当,失重率约增加30%。330~430℃液化反应温度段的热解活化能降低了4.5 kJ/mol。

(3)红外和 $^{13}C$ 固体核磁分析表明机械溶胀能够影响煤的分子结构,一方面可使煤分子中的羟基弱氢键、羧基等弱化学键断裂,脂碳率降低,促使脂肪小分子脱落。另一方面也促进了有机质的芳构化,  $X_b$  增加。另外,在机械溶胀过程中,煤粉表面被活化,在较低温度下就能够与球磨罐内空气中的氧气发生氧化反应,致使煤样中的  $C=O$  和  $C-O$  官

能团含量增加。

(4)机械溶胀煤样直接液化的沥青质产率、油产率和转化率分别增加了40.78%,8.87%和8.44%,且氢耗量有所降低。

#### 参考文献:

[1] 徐林建,熊兴泉.机械力化学在石墨烯材料原位制备中的应用[J].化学工程,2014,42(6):19-23.  
Xu Linjian, Xiong Xingquan. Application of mechanochemistry in situ preparation of graphene[J]. Chemical Engineering, 2014, 42(6): 19-23.

[2] 徐志坚,崔岩,任建军,等.清水营煤超细粉碎过程中的影响因素[J].中国粉体技术,2010,16(4):69-70.  
Xu Zhijian, Cui Yan, Ren Jianjun, et al. Influential factors in process of ultrafine grinding of coal from qingshuiying[J]. China Powder Science and Technology, 2010, 16(4): 69-70.

[3] 刘宏英,邓国栋,顾志明.煤粉超细化技术及设备研究[J].中国粉体技术,2010,16(3):40-42.  
Liu Hongying, Deng Guodong, Gu Zhiming. Research on superfine grinding technology and equipment of coal powder[J]. China Powder Science and Technology, 2010, 16(3): 40-42.

[4] Dyrkacz G R, Bloomquist C A A. Hyperfine grinding of coal[J]. En-

- ergy & Fuels, 1994, 8(3): 680-689.
- [5] 方莹, 芊艳梅, 张少明. 机械力化学效应对煤矸石物理性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(2): 290-292.  
Fang Ying, Yu Yanmin, Zhang Shaoming. Influence of mechanochemical effect on physical properties of coal gangue[J]. Materials Science & Technology, 2008, 16(2): 290-292.
- [6] 李雯雯, 吴瑞华, 刘贞. 电气石超细粉碎机械力化学效应研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(1): 66-71.  
Li Wenwen, Wu Ruihua, Liu Zhen. Mechanochemical effects brought from superfine grinding tourmaline[D]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(1): 66-71.
- [7] Obrovac M N, Mao O, Dahn J R. Structure and electrochemistry of  $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Ti, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) prepared by Mechanochemical synthesis[J]. Solid State Ionics, 1998, 112(1-2): 9-19.
- [8] 陈鼎, 陈振华, 黄培云. 固液反应球磨制备 Fe-Zn 和 Fe-Sb 系金属间化合物[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2004, 31(1): 12-16.  
Chen Ding, Chen Zhenhua, Huang Peiyun. Preparing Fe-Zn and Fe-Sb systems intermetallics via a solid-liquid reaction milling technique[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2004, 31(1): 12-16.
- [9] 任建军. 超细粉碎及催化剂对煤热解性能的影响[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.  
Ren Jianjun. The influential factors of superfining and catalyst on pyrolysis properties of coal [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [10] 袁泉. 煤颗粒超细粉碎过程的分形研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.  
Yuan Quan. Study on the ultra-fine grinding process of coal particles on the basis of fractal theory [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [11] 陈镐, 尹力, 陈德炜, 等. 超细粉碎对煤直接液化中供氢反应的影响[J]. 中国粉体技术, 2016, 22(1): 71-73.  
Chen Gao, Yin Li, Chen Dewei, et al. Effect of ultra-fine grinding on hydrogen supplied reaction in direct coal liquefaction[J]. China Powder Science and Technology, 2016, 22(1): 71-73.
- [12] Kuznetsov P N, Kuznetsova L I, Borisevich A N, et al. Effect of mechanochemical treatment on supramolecular structure of brown coal[J]. Chemistry for Sustainable Development, 2003, 11: 715-721.
- [13] 王晓钧, 杨南如, 周洪庆. 粉煤灰研磨过程中铝氧多面体结构变化的核磁共振研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(2): 188-193.  
Wang Xiaojun, Yang Nanru, Zhou Hongqing. NMR research on aluminium-oxide polyhedron structure of fly ash in grinding processing [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(2): 188-193.
- [14] 何芳, 马风云, 刘景梅, 等. 空化洗油溶胀对新疆准东煤分子结构的影响[J]. 煤炭转化, 2015, 38(4): 5-11.  
He Fang, Ma Fengyun, Liu Jingmei, et al. Effect of cavitated creosote oil swelling on the molecular structures of Xigou coal from Zhundong filed, Xinjiang [J]. Coal Conversion, 2015, 38(4): 5-11.
- [15] 游静, 刘月娥, 马风云, 等. 西沟煤直接液化条件及超声对液化效果的影响[J]. 煤炭转化, 2015, 38(1): 44-47.  
You Jing, Liu Yuee, Ma Fengyun, et al. Study on direct liquefaction conditions of xigou coal and effect of ultrasonic on liquefaction [J]. Coal Conversion, 2015, 38(1): 44-47.
- [16] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.  
Xie Kechang. Coal structure and its reactivity[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [17] 刘海兵, 郭战英, 惠贺龙, 等. 炼焦煤尾煤热重动力学分析及热解产氢[J]. 过程工程学报, 2012, 12(2): 253-258.  
Liu Haibing, Guo Zhan Ying, Hui Helong, et al. Characteristics and kinetics of the pyrolysis of coking coal tailings [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(2): 253-258.
- [18] 夏大平, 苏现波, 吴昱, 等. 不同预处理方式和模拟产气实验对煤结构的影响[J]. 煤炭学报, 2013, 38(1): 129-133.  
Xia Daping, Su Xianbo, Wu Yu, et al. Effect of experiment of different pretreatment methods and simulating biogenic methane production on coal structure [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(1): 129-133.
- [19] 王三跃. 褐煤结构的分子动力学模拟及量子化学研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2004.  
Wang Sanyue. Study of lignite structure by molecular dynamics simulation and quantum chemistry [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004.
- [20] 梅远飞, 赵新, 孙万赋, 等. 小黄山煤焦油成分的谱学分析[J]. 波谱学杂志, 2011, 28(3): 339-348.  
Mei Yuanfei, Zhao Xin, Sun Wanfu, et al. Spectral analysis of coal tar from Xiaohuangshan region [J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2011, 28(3): 339-348.
- [21] 宋昱, 朱炎铭, 李伍. 东胜长焰煤热解含氧官能团结构演化的 $^{13}\text{C}$ -NMR 和 FT-IR 分析[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(5): 519-529.  
Song Yu, Zhu Yanming, Li Wu. Structure evolution of oxygen functional groups in Dongsheng Long Flame coal by  $^{13}\text{C}$ -NMR and FT-IR [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(5): 519-529.
- [22] Solum M S, Pugmire R J, Grant D M.  $^{13}\text{C}$  Solid-state NMR of Argonne premium coals [J]. Energy & Fuels, 1989, 3(2): 187-193.