New Way of Group Components Efficient Utilization and the Value of Theory

Zhihong Qin, Juan Chen, Zongqi Hua, Deren Chen, Bing Deng, Liying Zhang, Baomin Li

China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu , China, 221116

E-mail: qinzh1210@163.com

Abstract: The characteristic of our country's energy structure decides that high-carbon energy used as low-carbon is one of the most important ways of CO_2 emission reduction. The energy conservation and carbon emission reduction can be effectively realized by enhancing the efficient utilization of coal. Four different groups of components were separated from coal under mild conditions of extraction and stripping process as "birds of a feather flock together". Those four groups of components present great differences in the presence of carbon and hydrogen elements, in the structure of functional groups, in their macroscopic structure and micro-morphology and caking properties. Every component possesses its own inherent values and approaches. Making maximum full use of coal organic matter comprehensively, efficiently, reasonably can be realized by individual process and utilization of all coal components in accordance with the principle of "make the best possible use of talent". It can provide further contributions to the energy conservation and carbon emission reduction. The inherent value and utilization value of coal, as well as environmental benefits can be enhanced. Group separation of coal components provide base for new understanding of coal structure and constructing new coal model, also the theory value is important. The comprehensive and detailed analysis and demonstration is proposed in this article.

Keywords: coal; utilization; group components; new way; new theory

煤全组分高效综合利用新途径及理论价值

秦志宏，陈　娟，华宗琪，陈德仁，邓　兵，张丽英，李保民

中国矿业大学，江苏徐州，中国，221116

E-mail：　qinzh1210@163.com

摘　要：我国能源结构的特点决定了高碳能源的低碳化利用是实现 CO_2 减排的最重要途径之一，提高煤炭的综合利用效率无疑是实现节能减排的一种有效方法。通过萃取反萃取法可实现煤全组分在温和条件下按"物以类聚"的原则进行族组分分离，所得 4 种族组分产品在元素组成、官能团结构、宏观与微观形态、粘结性及可溶性等等方面均有很大差异，因而有着显著不同的利用价值和方向。按"各尽其才"的原则对它们进行不同的加工和利用，将最大限度地充分实现煤有机质的综合、高效和合理的利用，从而大幅度提高煤的价值、使用价值和环境效益，为节能减排作出重要贡献。煤全组分的分离还为煤结构的新认识及精细地构造新的煤结构模型提供了基础，理论价值也十分重要。本文对此进行了全面和详细的论证分析。

关键词：煤；综合利用；全组分；新途径；新理论

1 引言

煤炭作为我国的主要能源，产量超过世界总产量的 1/3[1]，在我国一次能源消费构成中比例高达 70%左右[2]，国民经济的发展严重依赖煤炭能源的支撑作用。同时，随着煤炭产量的迅猛增长，对资源与环境的影响日益明显，燃煤引发的煤烟型污染是我国大气污染的主要类型。据统计，全国烟尘排放量的 70%、SO_2 排放量的 90%、CO_2 排放量的 70%、NO_X 排放量的 67%都来自于煤炭的燃烧[3]。环境问题已经成为实现经济可持续发展的严重障碍，这使得寻求煤炭的高效、洁净利用方法和途径成为迫切需要[4,5]。

尽管煤从发现到大规模化使用已经有很长的历

基金项目：国家自然科学基金（50874108）；江苏省自然科学基金（BK2007038）；煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室开放基金（CPEUKF08-06）

史，但已往有关煤的转化和利用方式，无论已经实现工业化的还是处于中试规模研究的，在由煤→应用型产品转化过程中，都是将煤作为一个不可分割的整体进行处理。现有的煤利用加工的主要方法有燃烧、气化、炼焦和液化，其中燃烧和气化是将煤看作碳原料，整体进行一步式热解加工利用的；炼焦虽然可以将煤转变为焦炭、煤气、煤焦油和其它产品，但其高温干馏转化过程仍是将煤作为整体进行热解；煤的直接液化和间接液化同样是以煤的整体热解或气化作为前提。这些加工方法都基本忽视了煤是由众多化合物组成的结构特点，无法满足煤炭高效、洁净化利用的需求。在煤炭的利用过程中，如果能借鉴石油的分离加工方法，在生产煤基产品之前对煤有机质按“物以类聚”的原则进行族组分的分离，而后再按“各尽其才”的原则进行不同的加工和利用，则煤的利用效率将成倍提升，进而可以大幅度提高煤的价值、使用价值和环境效益。

煤的一切合理的加工、转化和利用方法离不开煤结构理论的指导[6]。自上个世纪五十年代起，许多煤科学研究者建立了多种煤的物理和化学结构模型，其中比较典型的不下十余种[7-12]，但都存在着一定的局限性和片面性，不能完全准确、全面地反映煤结构本质，制约着煤全组分高效利用和洁净技术的开发。

我们经过多年的研究，首次创造性地开发出一种煤全组分族分离的新工艺方法[13]，在常压室温这一温和条件下实现了煤中的不同组分按“物以类聚”的原则进行聚类分离，为煤全组分的高效综合利用提供了一条新途径，并为煤结构新模型的精细构造提供了新思路。

2 煤全组分分离方法

首先用 CS_2/NMP 混合溶剂（1：1，V/V）在温和条件下将煤萃取分离为溶剂可溶相和不可溶相，过滤出不可溶组分（萃余煤组分）之后，向混合溶剂的可溶相中加入反萃取剂，反萃取剂的加入破坏了原先 CS_2/NMP 混合溶剂萃取液中溶剂与萃取物间的平衡状态，萃取物中的各种化合物在新的三溶剂平衡体系中进行新的聚集和分配。通过离心此时将产生三个分层，最下层即为析出的第二个族组分-固体颗粒精煤；分离出中间分层溶液，蒸除其中的 CS_2，再加入同样的反萃取剂，过程中便析出第三种族组分-固体的粘稠状组分-沥青质组分；将两次反萃取时的反萃取液合并，然后经常压蒸馏和减压蒸馏分别蒸除反萃取剂和 NMP 后，即得到第四种族组分-轻质组分。通过上述萃取反萃取实验方法，在温和条件下将煤分离成外观形态具有较大差异的 4 大族组分，即：萃余煤组分、沥青质组分、精煤组分和轻质组分。

分别对淮北煤（C_{daf} 为 86.50%）和徐州煤（C_{daf} 为 85.02 %）进行了上述全组分的族分离。分离所得萃余煤组分、沥青质组分、精煤组分和轻质组分的含量（wt%,daf）分别为：淮北煤 63.58%、14.29%、14.82%和 7.31%，徐州煤 62.57%、17.61%、16.32%和 3.50%。

3 族组分的组成、结构与性质特点

3.1 宏观

日光下用肉眼观察，精煤呈褐色，为球状团聚的较大颗粒，疏松，密度很低；沥青质组分为深黑色，镜面，多为片状，极为均一，密度远高于精煤；萃余煤和原煤有着相似的外观，但萃余煤颜色稍深并较为松散；轻质组分黑色，无镜面，粘稠，在普通溶剂如甲醇中全溶。

3.2 微观

由 TEM 照片观察，发现两种原煤的精煤各颗粒（片）有着几乎一致的形态结构特征，即都呈现出一种蜂窝状（或巢状）结构分布，象带卷边结构或筒状结构的颗粒（片）的聚集体，初看上去似乎有可辨认的植物细胞结构。这种颗粒（片）对淮北精煤为 100-150nm 左右，对徐州精煤为 400-900nm 左右，即尺寸上都在 1um 以下。

两种煤样的沥青质组分的共同特征是成块出现，块体高度均一，有直形和弧形边界，并有超细层理结构，有贝壳断口。总体看，该沥青质组分介于晶态和非晶态之间，有序化程度较高。结合它们在宏观下所表现出的深黑色、晶莹透亮的镜状表面、极为均一的形态特征和良好的粘结性能，这些都非常类似于光学显微镜下所能区分的煤中的镜质组分。

两种烟煤的萃余煤总体上是微米级到亚微米级的絮状颗粒，或如同不均一的棉团；这些颗粒表面被程度不同地侵蚀，程度深的颗粒内部形成发达的孔隙；颗粒边缘呈细粒散落状，某些小块颗粒边缘拆散情况更为严重。看上去犹如煤主体中有物质被抽走后留下的基质骨架，骨架边缘不牢而易散落。也有部分颗粒保存相对完好，侵蚀程度不明显。

3.3 灰分与挥发分

978-1-935068-37-2 © 2010 SciRes.

灰分以萃余煤为最大，原煤次之，精煤灰含量很少（< 3.40%），沥青质组分灰分极低（1.70%）。从挥发分看，最大的是沥青质组分，其次是精煤，原煤再次之，萃余煤的最小。萃余煤为混合溶剂不溶物，分子最大，挥发分自然要少。精煤和沥青质组分作为可溶物和可悬浮的微粒，其分子相对较小，挥发分居中。

3.4 碳氢元素

C 含量从高到低依次为萃余煤、原煤、精煤和沥青质组分，H 含量则恰好与之相反。它们彼此间有着显著的差别。

3.5 粘结性

根据各族组分的粘结指数 $G_{R.I}$ 数据，淮北原煤（$G_{R.I}$ 为 84.47）所具有的强粘结能力被保持在沥青质组分中（$G_{R.I}$ 为 81.53），而精煤组分的粘结能力大幅度降低（$G_{R.I}$ 为 56.19），萃余煤则基本失去粘结性（$G_{R.I}$ 为 10.04）。徐州原煤 $G_{R.I}$ 较低（60.55），但沥青质组分的 $G_{R.I}$ 仍很高（80.66），达到强粘结性煤的标准。说明徐州原煤中的强粘结组分几乎全部集中到沥青质组分里，而原来很少的弱粘结组分则转移在精煤组分中，使精煤也有一定的粘结能力（$G_{R.I}$ 为 26.33）；萃余煤同样不具粘结能力（$G_{R.I}$ 为 10.32）。

3.6 官能团分布

通过 FTIR 谱图分析，发现原煤中的矿物质强吸收峰在各萃取物中都消失。反映脂肪族吸收峰的强度均按沥青质组分 ＞ 原煤 ＞ 精煤而降低，尤其以沥青质组分中为最最强吸收，表明脂肪族组分大量集中于沥青质组分，而远离同时析出的精煤层。醌基与芳香酮及酚、醇、醚等含氧组分的吸收强度在淮北煤中按照沥青质组分 ＞ 精煤 ＞ 原煤而逐渐降低，而在徐州煤中则按精煤 ＞ 沥青质组分 ＞ 原煤降低。可溶的取代芳烃尤其单核取代芳烃几乎都进入到沥青质组分中而远离精煤层。

组成上轻质组分以含 O 和 N 的吡咯酮类和取代基酮类的较小分子化合物为主；沥青质组分萃取物以含脂肪族结构的化合物为主，其中小分子组分则以芳香烃化合物占主体部分；精煤组分萃取物中含酚、醇、醚和羰基等含氧结构组分较多，其小分子组分则以碳数相对较高的正构烷烃和环数相对较低的芳香烃组成；萃余煤组分萃取物整体上以含脂肪烃、酚、醇、芳烃结构为主，而小分子组分几乎都是中高碳的脂肪烃化合物。

3.7 溶剂可溶性

各族组分在不同溶剂中溶解能力有显著差异，沥青质组分在正己烷中有很高的萃取率，而精煤则在丙酮中有大量物质被溶出，萃余煤在氯仿中表现出较高的可溶性，轻质组分全部溶解于甲醇溶剂中。

通过正已烷、甲醇、丙酮和氯仿 4 级溶剂对各族组分所进行的分级萃取，发现轻质组分总萃取率达到 100%，并以甲醇可溶物为主；沥青质组分总萃取率达到 52.5~57.2%,可溶物大多集中于非极性溶剂中；精煤组分总萃取率为 12.2~19.6%，总体上极性溶剂可溶物多于非极性溶剂可溶物，且极性溶剂可溶物的萃取率随溶剂极性增强而增加；萃余煤组分总萃取率为 6.2~13.4%，萃取率随原煤碳含量的增加而增大，且这种增加幅度非常大，原煤碳含量增加 1.5%，萃取率增大了两倍多；萃余煤可溶物以氯仿可溶物为主。

4 煤全组分高效综合利用新途径

由上述讨论可知，煤全组分族分离所获得的各族组分性质差异很大且各具特色，因此有着广泛的应用前景。如第一部分萃余煤组分，主要为煤中难溶的大分子族组分，其重要特征是分子量大，碳含量高，可溶组分的释出使其呈多孔隙的松散结构，多矿物质，可直接作电厂燃料或接煤气化－精细合成工艺，生产气体燃料、液体油品或化工原料；第二部分的精煤组分，其重要特征是分子量中等，灰分很低（强化工艺后可接近无灰），颗粒超微，团聚后呈密度极低的疏松体，可直接作洁净燃料或接水（油）煤浆制备工艺生产洁净的煤代油产品（如柴油替代品），也可作炭素吸附材料的前驱体；若将其作为直接液化的原料时，由于其已经脱除矿物质和大分子的有机质，将可避免直接由原煤液化时所带来的重质油和液化残渣的处理难题，且更高效、更环保、转化率更高、工艺更简单；第三部分的沥青质组分，在自然条件下即展现出强粘结能力，分子量中等，近于无灰，微观形态非常均一，可接碳纤维制备工艺生产高附加值碳纤维，也可制备炭膜及超细碳素涂层材料；第四部分是煤中能被大部分溶剂溶解的轻质分子，重要特征是可溶、组分数多，分子量较小，富含杂原子化合物，可接分离精制工艺生产化工及药品类原料。

煤全组分族分离工艺过程条件温和，整个萃取反萃取均在室温常压下进行，且多为常用化工单元操作，设备简单，控制容易，溶剂循环使用，成本低廉。所分离出的各族组分产品预期可开展进一步加工与转化

利用，从而实现煤炭转化过程的石油化（先炼制分离再精细加工），全面提高煤炭加工利用的经济效益、资源效益和环境效益。

5 对煤结构研究的理论价值

上述煤全组分分离方法的实现，不但为煤全组分的高效合理的综合利用提供了一种崭新思路，同时对煤结构理论研究亦具有重要的理论价值。

温和条件下于三种溶剂中自然地以“物以类聚”的方式进行的这种全组分分离，无疑是煤组成结构本质的一种自然体现。它表明虽然组成煤的化合物多而复杂，但基本可分离为上述 4 类可分离的族组分。特别是这种分离的“自然性”、“类聚性”和“全组分性”，更表明建立在这种全组分分离基础上的煤结构理论将具有真实性和实用性。若对各族组分的组成结构进行进一步深入细致研究，然后再集合一起便可成为十分精细的煤结构模型。这就是“将复杂事物先拆散，再归类，由大化小，由复杂化简单；然后较透彻地研究各个相对简单的小问题；最后归纳综合，化零为整，解决复杂事物内在规律”的科学方法和思路。

按照这一方法和思路，我们通过全组分分离已经实现了煤自然性的“拆散”和“归类”，在建立新的煤结构理论方面，我们已经构造出煤新结构模型基础框架—煤嵌布结构模型，其基本描述是：

①煤是以大分子组分、中型分子组分（又可分为中Ⅰ型和中Ⅱ型）、较小分子组分和小分子组分之五种族组分共同组成的混合物，这五种族组分之间主要以镶嵌的分布方式相连接，可以通过 CS_2/NMP 混合溶剂为主的萃取反萃取法使它们彼此自然分离。

②煤混合物以大分子组分为基底，它是一种凝胶化的族组分，以共价键和非共价键一起共同构成空间网络结构。各个大分子物质彼此之间都有空间缠绕，起缠绕作用的主要是侧链和官能团。大分子物质的核心是结构单元，较致密，构成了大分子空间网络的中心，而大分子物质的边沿缠绕地带则较松软；大分子组分通常不可以被溶剂溶解。

③中型分子组分有两部分，即中Ⅰ型分子组分和中Ⅱ型分子组分，对应着悬浮在混合溶剂萃取液中的黑和灰白两种形态的颗粒物质，它们主要以细粒镶嵌的方式分布在上述基质中；中型分子组分比大分子组分有较多的侧链和官能团，而结构单元较少，一般难以被溶解，但可以在适当的溶剂中悬浮而分离出来；其中中Ⅰ型分子又比中Ⅱ型分子有更多的侧链和官能团，这是两者的主要差别所在。

④较小分子组分，它是可以被混合溶剂溶解的部分，反萃取时主要进入反萃取液中；它们也是凝胶化的，因为自身有较多的非共价键成键点，而易于结合到同样有较多成键点的大分子的边沿缠绕地带，起着大分子间的桥梁作用；同时，这些较小分子还起着类似于粘结剂的作用，即将中Ⅰ型和中Ⅱ型分子粘连于大分子基质之上，即大分子的边沿缠绕地带是中型分子的嵌入区（IS 区），而较小分子作为大、中分子间的桥联同样分布于这一区域。

⑤小分子组分，即能够被大多数有机溶剂溶解的煤中的小分子化合物，主要以三种形态即游离态（游离于煤表面和大孔表面）、微孔嵌入态（吸附于煤的微孔之中）和网络嵌入态（囿于三维大分子网络结构之中）三种形态存在于上述各种类型的族组分之中。这部分小分子化合物在品种数量上可能很多，但质量百分含量并不高。

下一步工作就是要“透彻地研究各个相对简单的族组分”，然后再“化零为整”，以最终实现煤嵌布结构模型的精细构建。

6 结语

我国能源结构的特点决定了高碳能源的低碳化利用是实现 CO_2 减排的最重要途径之一，提高煤炭的综合利用效率无疑是实现节能减排的一种有效方法。通过萃取反萃取法可实现煤全组分在温和条件下按“物以类聚”的原则进行族组分分离，所得 4 种族组分产品在元素组成、官能团结构、宏观与微观形态、粘结性及可溶性等等方面均有很大差异，因而有着显著不同的利用价值和方向。若按“各尽其才”的原则对它们进行不同的加工和利用，必将最大限度地充分实现煤有机质的综合、高效和合理的利用，从而大幅度提高煤的价值、使用价值和环境效益，为节能减排作出重要贡献。煤全组分的分离还为煤结构的新认识及精细地构造新的煤结构模型提供了基础，因而理论价值也十分重要。

References（参考文献）

[1] MIAO Xie-xing; QIAN Ming-gao. Research on Green Mining of Coal Resources in China:Current Status and Future Prospects[J]. Journal of Mining & Safety Engineering，2009，26（1），1~14.
缪协兴，钱鸣高.中国煤炭资源绿色开采研究现状与展望[J]. 采矿与安全工程学报，2009，26（1），1~14.

[2] HAN Jian-guang; ZHU Guang-hui; hanzhen. New Clean Coal Technology**[J].** Coal Mine Modernization，2009，1，38~40
韩建光，朱广辉，韩臻.洁净煤新工艺技术[J]. 煤矿现代化，

978-1-935068-37-2 © 2010 SciRes.

2009，1，38~40.
[3] DU Shan-wen; ZHANG Xiao-tian. TheCoal Green Marketing and Clean Coal Technology [J]. Economic Research Guide，2009，23，171~172.
杜单文，张晓天..煤炭绿色营销与洁净煤技术[J]. 经济研究导刊，2009，23，171~172.
[4] ZHAO Yong; JIN Ji-shen. Some Thoughts on Coal Utilization[J]. Shandong Coal Science and Technology，2008，4，182~183.
赵勇，井继深.关于煤炭利用的几点思考[J]. 山东煤炭科技，2008，4，182~183.
[5] REN Lan-zhu. An Approach Made to the Function Served by Developing “Clean Coal Technology” in Sustainable Development of Social and Economy of China[J]. Coal Preparation Technology，2008，4：84~87.
任兰柱.发展洁净煤技术对我国社会经济可持续发展作用的探讨[J].选煤技术，2008，4：84~87.
[6] Yuzo Sanada. An Introduction “Molecular Engineering of Coal, “1996-2000” The Japan Society for the Promotion of Science, Research for the Future Project”. Energy & Fuels, 2002. 6: 3~5.
[7] Cheng Jun; Zhou An-ning and Li Jian-wei. Development of Coal Structure[J]. Coal Conversion，2001，24（4）：1~6.
程君，周安宁，李建伟.煤结构研究进展[J]. 煤炭转化，2001，24（4）：1~6.
[8] Chen Chang-guo; Xian Xue-fu. Progress in the Research of Coal Structure[J]. Coal Conversion，1998，21（2）：7~13.
陈昌国，鲜学福.煤结构的研究及其发展[J]. 煤炭转化，1998，21（2）：7~13.
[9] Masashi Iino. Network structure of coals and association behavior of coal-derived materials[J]. Fuel, 2000, 62, 89~101.
[10] John H. Shinn. From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure [J]. Fuel, 1984, 63, 1187~1196.
[11] XIE Ke-chang. Structure and Reactivity[M]. Beijing: Science Press，2002.
谢克昌.煤的结构与反应性[M].北京:科学出版社，2002.
[12] Masaharu Nishioka. The associated molecular nature of bituminous coal[J]. Fuel, 1992, 71, 941~947.
[13] QIN Zhi-hong ZHANG Di HOU Cui-li. Group Separation of All-Components from Coal and It s Application Prospects[J]. Clean Coal Technology，2007，13（4）：61-65.
秦志宏，张迪，侯翠利，等. 煤全组分的族分离及应用展望[J]. 洁净煤技术，2007，13（4）：61-65.