

# Study on the Two Step Extraction of Coal

Yuanyu Tian<sup>1</sup>, Yingyun Qiao<sup>1</sup>, Kechang Xie<sup>2</sup>

1. Chemical and environment engineering institute, Shandong university of science and technology, Qingdao, 266510, China

2. Shanxi Key Lab. of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, China, 030024)

1. tianyy1008@126.com, qiao\_yingyun@126.com, 2. xieswork@tyut.edu.cn

**Abstract:** The two step extraction of the five different metamorphic rank coals (Yima, Houlingele, shenfu, Pingshuo, and Yangcheng) is put up by the extraction solvent system of CS<sub>2</sub>-NMP (1:1, v/v) and CHO, and SME of every coal and extraction remnant coal is token. The result show the higher extraction rate of the different metamorphic rank coals is gained by the extraction way which the coal is extracted firstly by CHO reflux consecution extraction and the extraction remain coals is extracted secondly by CS<sub>2</sub>-NMP(1:1,v/v) intermission extraction, the soluble request of different coals is attained, the possibility of coal chemical group composition research is provided according to the same chemistry character.

**Keyword:** coal; two step extraction; solvent system; soluble

## 煤的两步溶剂抽提研究

田原宇<sup>1</sup>, 乔英云<sup>1</sup>, 谢克昌<sup>2</sup>

1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东青岛, 中国, 266510

2. 太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室, 山西太原, 中国, 030024

1. tianyy1008@126.com, qiao\_yingyun@126.com, 2. xieswork@tyut.edu.cn

**摘要:** 以义马褐煤、霍林格勒褐煤、神府烟煤、平朔烟煤、阳城煤五种不同变质程度的煤种为原料, 利用 CS<sub>2</sub>-NMP(1:1, v/v)和环己酮分步抽提组成的新溶剂体系进行抽提研究, 并对各个煤种及其抽提残煤 SME 表征。结果表明先用环己酮回流连续抽提, 抽余物然后再用 CS<sub>2</sub>-NMP(1:1,v/v)复合溶剂超声波室温间歇抽提能够对不同煤化程度的各煤种均保持了较高的抽提率(相对抽提率接近或大于 1), 基本达到了对不同煤种的可溶化要求, 为将煤中的有机物按照化学同一性进行族组成研究提供了可能。

**关键词:** 煤; 两步溶剂抽提; 溶剂体系; 可溶化

溶剂抽提是煤的组成和结构研究中必要而有效的手段。煤在大多数有机溶剂中是难溶解的, 这一特点给煤的组成和结构研究带来了困难, 从而使煤的结构与反应性的研究难以深入, 最终影响了煤的优化利用。由于抽提率高的抽提物能较真实的反映煤的化学结构, 因此寻找温和条件下对煤有较高抽提率的溶剂体系一直是煤化学家们努力的方向。理想的溶剂体系不仅要求高抽提率、溶剂回收容易、普遍适应性、快捷省时、方便准确, 而且还要求价廉易得、性质稳定、毒性和气味小等。迄今为止, 煤科学工作者已筛选了几十种煤的抽提溶剂, 但其中大部分抽提率都不高, 仅吡啶 (Py)、乙二胺、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯酮 (NMP) 等少数溶剂的抽提率较高。日本学者 Iion

等<sup>[1,2]</sup>近年来发现, CS<sub>2</sub> 与另一种溶剂的混合溶剂体系 (1:1, v/v) 比单一溶剂有更高的抽提率, 尤其是 CS<sub>2</sub>-NMP (1:1, v/v) 在室温下对中国枣庄煤 (Cwt%=87.8%) 的抽提率高达 77.9%, 添加少量的诸如四氰基乙烯 (TCNE) 和四氰基对醌二甲烷等受电子试剂可进一步提高萃取率。太原理工大学张永发博士利用甲醇-碱溶剂体系研究了神府煤的解聚反应<sup>[3]</sup>。George, Takanohashi, Chervenick S. W., Seehra, Ishizuka, White T., Cody G. D., Vayisoglu E. S., 魏贤勇、秦志宏等对此进行了多方面的研究和探讨。陈莞等<sup>[5,6]</sup>发现环己酮对低阶煤有较高的抽提率, 但这些溶剂体系只是适用于少数煤种。

为了在温和条件下对不同煤阶、不同产地和不同成煤年代的各种煤种都具有较高的溶解性, 笔者选用

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (19935010); 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999022106)。

CS<sub>2</sub>-NMP (1:1, v/v) 和环己酮分步抽提组成一个新的溶剂体系进行煤溶剂抽提研究。在文献[6]中对溶剂选择、溶剂组合方式、溶剂抽提方式等因素进行了综合考察,确定了一个较为优化的煤高抽提率溶剂体系。本文利用该较为优化的两步溶剂体系对五种不同变质程度的煤的抽提进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 煤样、仪器及试剂的准备

煤样选取了义马褐煤、霍林格勒褐煤、神府烟煤、平朔烟煤、阳城煤五种不同变质程度的煤。煤样粉碎后取 100~200 目部分, 80℃真空干燥 5 小时后备用。煤样的工业及元素分析数据见表 1。

Table 1. Proximate and Ultimate analysis of coals

表 1 煤的工业分析和元素分析

煤样	工业分析, %		元素分析, %				
	Moisture (ad)	Ash (ad)	V (daf)	C (daf)	H (daf)	N (daf)	O (daf)
平朔	3.1	14.7	34.1	79.6	5.37	1.47	12.88
神府	2.37	5.56	39.9	79.53	5.03	0.92	13.9
阳城	2.95	9.49	6.94	94.47	3.19	1.12	0.00
义马	9.03	18.58	40.2	70.62	6.28	1.28	17.7
霍林	20.63	23.86	49.52	67	5.19	1.53	25.2

回流抽提装置为 100~500mL 的有机合成用玻璃仪器。超声波发生器为无锡电子仪器厂定做, 功率 0~250W, 频率 38kHz。

化学试剂主要有二硫化碳 (CS<sub>2</sub>)、N-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP)、环己酮 (CHO)、丙酮等, 均为化学纯。

### 1.2. 实验方法

取煤样 2~4g 按不同要求进行溶剂抽提, 抽提方式有回流抽提、超声波室温抽提。三种抽提流程见图 1、图 2。

### 1.3. 电子扫描显微镜分析

取煤样和残煤制 SME 观察试样, 表面镀金膜。分析仪器为 S-510 HITACHI 扫描电镜。

## 2. 结果与讨论

### 2.1. 煤的两步溶剂抽提

对义马、霍林格勒、阳城、平朔、神府五种不同煤化程度的煤先用环己酮回流连续抽提, 抽余物然后再用 CS<sub>2</sub>-NMP (1:1, v/v) 复合溶剂用超声波室温间歇抽提, 抽提结果见表 2。

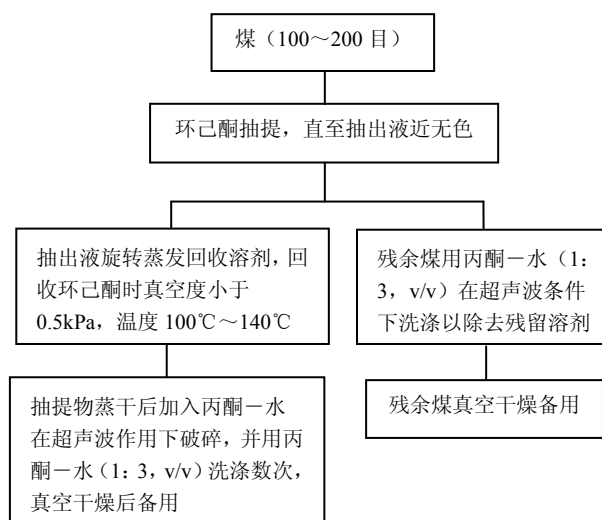


Figure 1. Refluxing extraction flow of CHO of coal  
图 1. 煤环己酮回流抽提流程

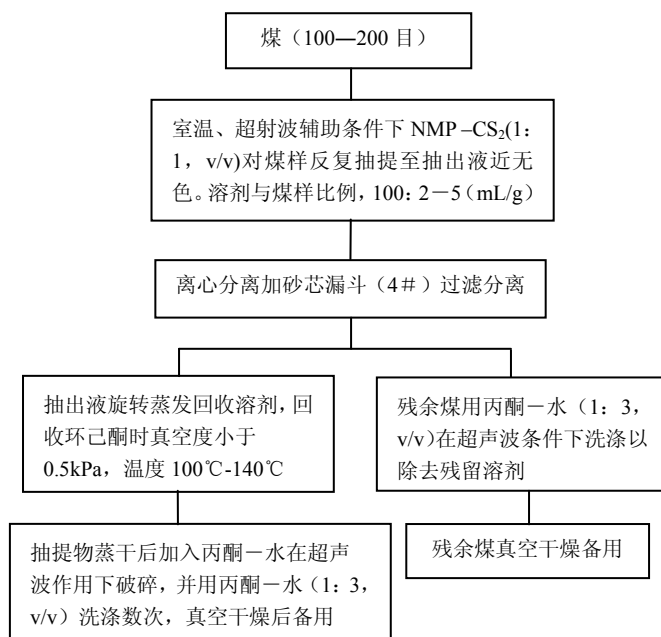


Figure 2. Ultrasonic extraction flow of CS<sub>2</sub>-NMP (1:1, v/v) of coal at room temperature

图 2. 煤的 NMP: CS<sub>2</sub> (1: 1, v/v) 超声波室温抽提流程

Table 2. Extraction yield of coal on the second mode

表 2. 煤的第二步抽提率

煤样	回流抽提		超声波辅助抽提		总收率, %
	时间, h	收率, %	时间, h	收率, %	
义马	21	49.9	8	11.3	61.2
霍林	21	37.4	8	4.26	41.6
阳城	15	4.84	5	2.0	6.84
神府	19	45.6	9	18.2	63.7
平朔	19	27.9	9	24.2	52.0

从表 2 中各煤样各步抽提率可以看出,  $\text{CS}_2$ -NMP (1:1, v/v) 对烟煤具有较高的溶解性, 而环己酮对低阶煤具有较好的溶解性, 选用环己酮回流抽提和  $\text{CS}_2$ -NMP (1:1, v/v) 复合溶剂超声波辅助抽提组合对不同煤化程度的各煤种均保持了较大的抽提率。另外也说明先用环己酮回流连续抽提, 抽余物然后再用  $\text{CS}_2$ -NMP (1:1, v/v) 复合溶剂用超声波室温间歇抽提满足了煤可溶化溶剂体系的高抽提率、溶剂回收性、普遍适应性、快捷省时、方便准确等多方面要求。

这是因为煤的溶剂抽提是一个极为复杂的过程, 可分为以下几个步骤: (1) 溶剂扩散渗入煤的微孔结构; (2) 煤中非共价键在溶剂作用下发生断裂, 低分子有机质溶解在溶剂中; (3) 溶液通过煤的微孔结构扩散渗出; (4) 抽提物在升温或降压条件下从溶剂中析出。抽提过程中的传质速率主要取决于渗透与扩散效应。溶剂只有渗透到煤的微孔结构中, 才能与可溶物发生作用; 溶解于溶剂中的可溶物只有快速向外扩散, 溶解才能继续进行, 因此影响传质因素主要有煤粒度、煤中孔隙的大小、溶煤比、溶剂的表面张力和粘度、溶解温度和压力、溶剂在微孔中的湍流速度等。提高煤的孔隙率、溶煤比、溶解温度和溶剂在微孔中的湍流速度, 降低煤粒度、溶剂的表面张力和粘度与溶解压力有助于提高煤的溶剂抽提速率。而超声波辅助抽提是利用超声波对溶剂抽提的强化作用对煤在室温下进行间歇抽提, 每次抽提都需要离心分离, 操作较为繁琐。环己酮回流抽提是在接近溶剂沸点温度下对煤进行沸腾蒸煮抽提, 温度较高。一方面由于煤的化学结构及其分子间的相互作用力是本身固有的, 其中分子间的相互作用力有较强的离子间力 (主要存在于低阶煤中)、电荷转移力 (高挥发分煤中)、 $\pi$ - $\pi$  作用力 (高阶煤中), 以及较弱的作用力, 如氢键、范德华力等。这些力的共同作用使煤在大多数有机溶剂中不易溶解。利用煤在强溶解性溶剂中受热破坏煤分子间的相互作用力有助于提高溶剂抽提率。另一方面, 温度升高, 溶剂的溶解度增加, 粘度下降, 便于渗透与扩散, 有利于提高抽提效率, 减少抽提时间。再一方面, 溶剂对煤沸腾蒸煮, 强化了溶剂体系的湍流速度, 也便于溶剂渗透与扩散, 有利于提高抽提效率。另外环己酮回流抽提残煤的孔隙率和表面积相对原煤大大提高, 有利于  $\text{CS}_2$ -NMP (1:1, v/v) 复合溶剂超声波间歇抽提。

图 3 到图 8 为原煤和环己酮回流抽提残煤的 SEM 图。从这些图可以看出抽余残煤的微孔结构相对原煤

的孔结构发达, 有利于在抽提阶段溶剂在煤的微孔结构扩散渗入和渗出。原煤用  $\text{CS}_2$ -NMP (1:1, v/v) 复合溶剂超声波辅助抽提 13 次, 抽提液未变为无色; 而原煤环己酮回流抽提后的残煤再用  $\text{CS}_2$ -NMP (1:1, v/v) 复合溶剂超声波辅助抽提仅需 4~6 次抽提液就变为无色的实际情况也说明了煤的可溶化体系溶剂先用环己酮回流连续抽提作为一级抽提, 抽余物再用  $\text{CS}_2$ -NMP (1:1, v/v) 复合溶剂超声波辅助间歇抽提作为二级抽提的组合方式有利于对不同煤阶的煤进行高收率的抽提。

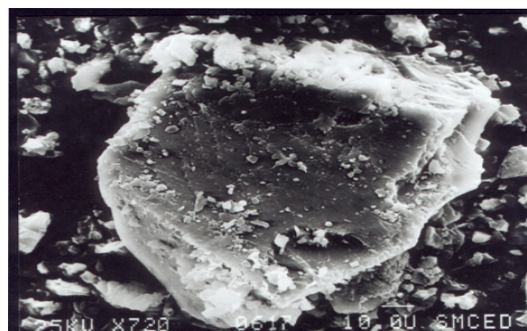


Figure 3. SME micrograph of Yima coal

图 3. 义马原煤 SEM 图

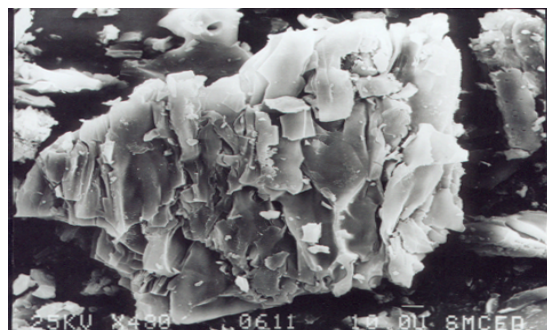


Figure 4. SME micrograph of Yima CHO relic-coal

图 4. 义马煤环己酮抽提残煤 SEM 图

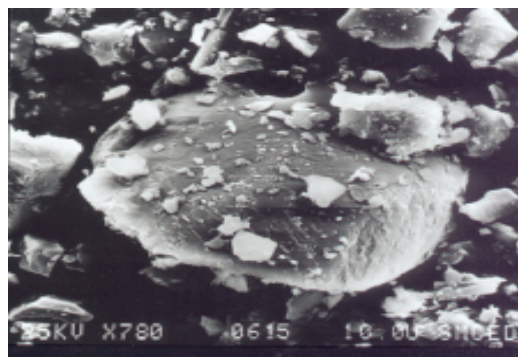


Figure 5. SME micrograph of Shenfu coal

图 5. 神府原煤 SEM 图

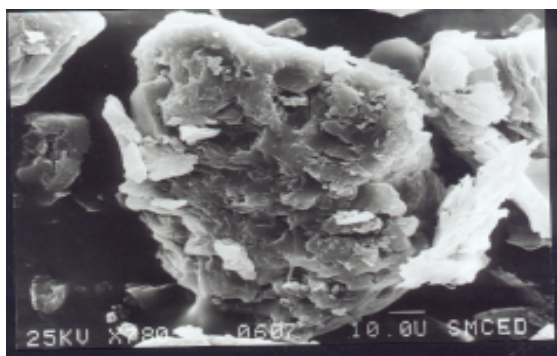


Figure 6. SME micrograph of Shenfu CHO relic-coal

图 6. 神府煤环己酮抽提残煤 SEM 图

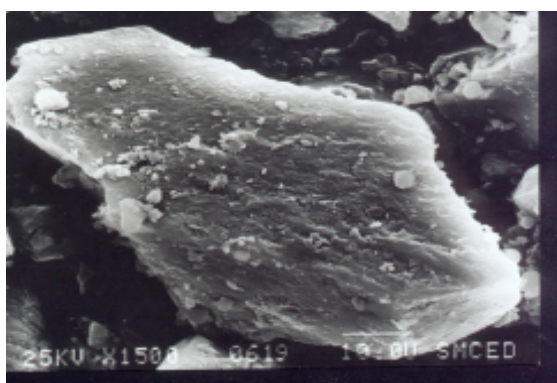


Figure 7. SME micrograph of Pingsuo coal

图 7. 平朔原煤 SEM 图

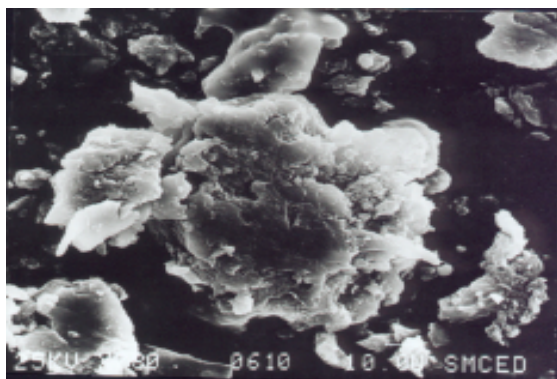


Figure 8. SME micrograph of Pingsuo CHO relic-coal

图 8. 平朔煤环己酮抽提残煤 SEM 图

## 2.2. 可溶化体系的适应性

对于同一种煤样,利用抽提率可反映不同溶剂体系对煤溶解性的差别,具有可比性。然而对于不同的煤种,由于煤中所含可抽提的物质的量存在较大差别,再利用抽提率来衡量某一溶剂体系对煤溶解性的好坏

就不十分科学。例如某一溶剂体系对烟煤的抽提率达到 40%,对无烟煤的抽提率为 15%,就很难判定该溶剂体系对烟煤的溶解性好,而对无烟煤的可溶性差。为了对不同煤化程度的煤的可溶化进行较为准确的比较,选用煤的抽提率与煤的挥发分的比值作为煤的相对抽提率。利用相对抽提率比较溶剂体系对煤的可溶性,相对抽提率越大,说明溶剂对煤的可溶化程度越大。

相对抽提率  $\alpha$  = 煤的抽提率/煤的挥发分

选用 CS<sub>2</sub>-NMP (1:1, v/v) 和环己酮分步抽提组成一个新的溶剂体系,以满足对不同煤种进行可溶化研究高抽提率的要求。义马、霍林格勒、阳城、平朔、神府五种不同煤化程度的煤的相对抽提率见表 3。

Table 3. Comparative extraction yield of coal

表 3. 煤的相对抽提率

煤样	V(daf) (%)	两步总抽提率(%)	相对抽提率 $\alpha$
义马	34.1	61.2	1.79
霍林	39.9	41.6	1.04
阳城	6.94	6.84	0.99
平朔	40.2	63.7	1.58
神府	49.52	52.0	1.05

从表 3 的各煤样相对抽提率可以看出,环己酮和 CS<sub>2</sub>-NMP (1:1, v/v) 复合溶剂的两步抽提对不同煤化程度的各煤种均保持了较大的抽提率(接近或大于 1),基本达到对各种不同煤的可溶化要求。在较为温和条件下破坏煤中有机质之间的非共价键而保留共价键,使煤中尽可能多的有机物以分子状态均匀地分散在溶剂中,这样才有可能对煤中的有机物按照化学同一性进行族组成分类。

## 3. 结论

(1) 用环己酮回流连续抽提和 CS<sub>2</sub>-NMP (1:1, V/V) 复合溶剂超声波辅助室温间歇抽提逐次分步抽提是煤较为优化的可溶化体系,能够对不同煤化程度的各煤种均保持了较高的抽提率,基本达到了对不同煤种的可溶化要求,为将煤中的有机物按照化学同一性进行族组成研究提供了可能。

(2) 对煤的可溶化提出了相对抽提率的量化参数,实现了溶剂对不同煤化程度的煤种的可溶化程度的比较。

## References (参考文献)

- [1] Iino M, Takanohashi T, Ohkawa T, et al., Extraction of coal with CS<sub>2</sub>-NMP mixed solvent at room temperature. Fuel 1991, 70:

- 1236-1245.
- [2] Iino M, Takanohashi T, Ohkawe T, et al. Extraction of coal with CS<sub>2</sub>-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature---Effect of coal rank and synergism of the mixed solvent. *Fuel*, 1988, 67: 1639-1647.
- [3] Zhang Youfa, Shenfu coal structure and its depolymerization reactivity in the BCII system, Taiyuan University of Technology, 1999.  
张永发, 神府煤的结构及其在甲醇碱催化剂(BCII)体系中的解聚反应性(D), 太原理工大学, 1999.
- [4] Chen Chong, Gao Jinsheng, Yan Yongjie, Extraction of coal with cyclohexanone, *Journal of fuel chemistry and technology [J]*, 1997, 25(1): P60-64.  
陈茺, 高晋生, 严勇捷, 环己酮抽提煤的研究, *燃料化学学报[J]*, 1997, 25(1): 60-64.
- [5] Chen Chong Gao Jinsheng Yan Yongjie, Composition, structure and pyrolysis of cyclohexanone extracts of Yanzhou coal, *Journal of fuel chemistry and technology[J]*, 1997, 25(2): 135-138.  
陈茺, 高晋生, 严勇捷, 兖州煤环己酮抽提物的组成、结构及性质的研究, *燃料化学学报*, 1997, 25(2): 135-138.
- [6] Tian Yuanyu, Tian Yajun, Huang Wei, Study of coal chemical group composition part(II)[J], *Coal Conversion*, 2002, 25(1).  
田原宇, 田亚峻, 黄伟等. 煤的化学族组成研究(二), *煤炭转化* 2002, 25(1).
- [7] Tian Yuanyu, Study of coal chemical group composition and its application in plasma pyrolysis of acetylene, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 2004.  
田原宇, 煤的化学族组成研究及其在等离子体热解制乙炔中的应用(D), 太原理工大学, 太原, 2004.