

# 甲醇萃取对大雁褐煤孔隙结构的影响\*

李文军<sup>1)</sup> 焦子阳<sup>2)</sup> 刘丽丽<sup>2)</sup> 王伟<sup>3)</sup> 梁杰<sup>4)</sup>

**摘要** 采用压汞法和氮气吸附容量法测试了甲醇萃取前后大雁块状褐煤的微孔结构,结果表明,萃取后大雁褐煤孔隙率从16.4%增加到了18.53%,在3 nm~80 nm的微孔径范围内,比表面积增加了2.6倍,孔容增加了2倍,但随孔径的分布却和原煤具有相似的规律,比表面积和孔容的增加只是微孔数量增加的结果.根据分析得到煤中微孔的最可几孔径,利用煤的胶态分子团结构模型观点,计算出大雁褐煤基本结构单元的粒径在8.9 nm左右.同时发现,在煤炭地下气化过程中,使用甲醇不仅能够提高气化煤层的渗透性,而且煤比表面积的增加也使得气化反应活性得到增强,提高了地下气化效率.

**关键词** 褐煤,溶剂萃取,比表面积,孔容,煤炭地下气化

**中图分类号** TQ530

## 0 引言

煤炭地下气化是将地下煤层就地气化的工艺过程.<sup>[1]</sup>在煤炭地下气化设计中最关键的步骤之一,是在注入钻孔和排放钻孔之间形成一个高渗透性区.<sup>[2]</sup>虽然煤炭地下气化技术的发展取得了很大的进步,但其转化效率还不是很高.究其原因,主要是来自煤层的低渗透性,使得气流无法顺利地通过煤层.为了解决煤层渗透性低的问题,国外尝试过将炸药装填到钻孔中来破碎煤炭,也曾试过火力贯通和水力压裂的方法,但这些方法使煤层边界发生破裂,地下水大量涌入气化煤层,并且造成煤气从裂隙中散失.运用定向钻孔进行地下气化通道的贯通时,由于钻孔尺寸有限,同时钻孔周围煤层的渗透性并没有提高,导致在气化过程进行一段时间后,通道发生堵塞;此外,上述方法使煤层产生的裂隙不均匀分布也导致气化时煤炭不能得到充分利用.

向地下气化煤层注入化学溶剂低脂肪醇类特别是甲醇,由于其分子体积较小,可以容易进入煤炭的孔隙当中,同时甲醇作为有机溶剂可以将嵌在煤炭孔隙中的物质溶解,通过“溶解”作用在较大程度上去除了阻塞在煤样中孔结构的小分子物质,起到“扩孔”和“疏孔”的作用,从而提高煤层的主体渗透性,使煤层的气化率提高.欧阳晓东等<sup>[3]</sup>使用GC/MS和FTIR技术对神府煤甲醇萃取物进行了定性和定

量分析,得到煤中甲醇可溶有机物各组分的分布规律及其性质.本文利用压汞法和氮气吸附容量法对经甲醇萃取后的大雁块状褐煤的孔隙变化特征进行了分析.

## 1 实验部分

### 1.1 煤样

实验煤样取自于内蒙古大雁矿务局平庄古山矿二井煤层.煤样在井下人工采集,煤样单块体积在220 mm×110 mm×180 mm~270 mm×120 mm×200 mm之间.在井下取样后,用塑料布包裹密封,运至北京实验室.

本文甲醇萃取实验选取的煤样,是从上述同一大块煤上相邻部位取两块20 mm×20 mm×30 mm煤样.煤样的工业分析及元素分析见表1.

表1 煤样的工业分析和元素分析(%\*)

Table 1 Analysis of Dayan coal sample(%\*)

$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	C	H	O	N	S
3.53	6.08	41.90	59.92	4.99	31.19	1.33	0.46

\* Percent of weight.

### 1.2 实验方法

取一块煤样于改良型索氏萃取器中,以甲醇为溶剂进行萃取,连续萃取5 d.萃余物(经甲醇萃取后

\* 国家自然科学基金资助项目(50574096)和山东省“泰山学者”专项经费资助项目(ts20070733).

1) 博士生; 2) 硕士生; 4) 教授、博士生导师,中国矿业大学,100083 北京; 3) 工程师,中石化胜利油田东营采油厂,257049 山东东营

收稿日期:2009-07-14;修回日期:2009-08-23

的煤块)和实验对照煤块(未经甲醇萃取的煤块)利用压汞法和氮气吸附容量法分析,得出甲醇萃取前后煤的孔隙结构等的变化。

用作溶剂的甲醇为市售分析纯,经重蒸精制后使用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲醇萃取对煤比表面积和孔容及孔隙率的影响

压汞测试所用仪器为 pore masterGT60,汞表

表 2 甲醇萃取后煤的空隙结构变化

Table 2 Pore structures variation of coal pre and post extraction by methanol

Items	Nitrogen adsorption			Mercury intrusion method					
	Specific surface / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Specific pore volume/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Most probable pore size/ nm	Most probable pore size/ nm	Average pore size/ nm	Median pore diameter/ nm	Pore volume/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Specific surface/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Porosity/ %
A	2.590	0.008	3.972	8.82	14.29	20.00	0.13	37.01	16.04
B	9.327	0.024	3.765	10.18	13.85	18.17	0.20	57.60	18.53

15.52%,在 3 nm~80 nm 的微孔径范围内,比表面积增加了 2.6 倍,孔容增加了 2 倍,微孔的比表面积和孔容增加的幅度,数倍于压汞法测得的大孔径范围内两者增加的幅度,说明总比表面积和总孔容增大的主要原因是微孔数增多造成的。分析认为,煤经甲醇萃取处理后,游离或镶嵌于煤大分子主体结构中的一些小分子化合物被溶解,有效地增大了煤中孔孔隙率。

### 2.2 甲醇萃取对煤微孔孔径分布的影响

甲醇萃取前后,在 3 nm~80 nm 孔径范围内微孔孔容随孔径的分布曲线见图 1。

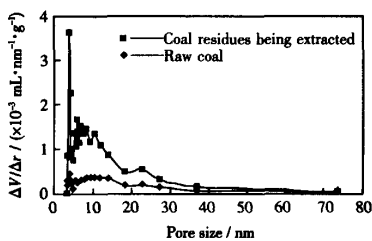


图 1 甲醇萃取前后煤中微孔孔容随孔径分布关系  
Fig. 1 Relation between pore volume and radius of coal and remnant

由图 1 可看出,在 3 nm~80 nm 孔径范围内,原煤和萃余物的孔容增量曲线频度大,意味着煤样中不同孔径大小的孔隙均有分布,并且孔容增量( $\Delta V/\Delta r$ )分布的极值点随着孔径增加呈现出下降趋势,表明孔容的变化随着对应孔径段的孔径增加而减小。<sup>[5]</sup>

面张力为 480 erg/cm<sup>2</sup>,汞接触角为 140°,测量的孔径范围为 3.5 nm~239.3 μm。在氮气吸附容量法实验中用测出各煤样中孔的孔径范围为 3 nm~80 nm,不包括大孔。煤及甲醇萃取余物中孔的孔隙结构变化见表 2。表 2 中 A 为萃取前,B 为萃取后,氮气吸附的总孔表面积为 BJH 面积,微孔的孔面积由差减法获得;氮气吸附总孔容等于相对压力为  $p/p_0=0.980$  20 时样品吸附的液氮体积,即假定此时为吸附剂内孔已全部填满吸附液体的总吸量<sup>[4]</sup>,微孔的孔体积由差减法求得。

从表 2 可看出,大雁褐煤总体孔隙率增加了

在该孔径范围内,煤的甲醇萃余物微孔的孔容较原煤有较大的增加,但随孔径却具有相似分布规律,即孔径在 3 nm~4.3 nm 范围内孔容在煤样总孔容中所占比例较大,最可几孔径均出现在 3.7 nm 左右,且相同孔径范围孔的孔容均有较大的增加,表明甲醇萃取并没有显著地改变煤中微孔孔径的分布,煤孔容增大主要可能是各孔径范围孔数量增多的结果。这在一定程度上证明溶剂萃取并不能破坏煤基本结构单元以化学交联键为主形成的空间网络结构,在本质上仍然属于物理作用。<sup>[6]</sup>

煤的胶态分子团结构模型认为,煤的基本结构单元为球形胶粒,假设煤的这些结构单元大小相等,并以紧密堆砌的方式堆积,则其间形成的空隙应为煤中孔隙赋存的主要方式,煤中的小分子物质也应镶嵌在这些孔隙结构中(见图 2)。因此,孔隙孔径

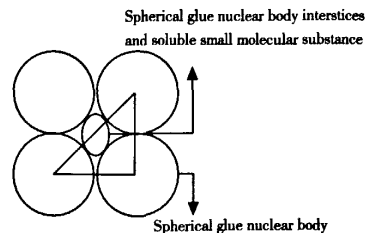


图 2 煤胶态分子团结构模型

Fig. 2 Colloidal group structure model of the coal molecule 及小分子物质大小应与煤样中孔的最可几孔径是一致的,根据该最可几孔径值,可以初步确定煤的基本结构单元的胶核大小。<sup>[7]</sup>由该观点计算出大雁褐煤

的基本结构单元的粒径为 8.9 nm 左右。

### 2.3 甲醇萃取对煤孔形状的影响

大雁褐煤甲醇萃取前后的氮气吸附等温线见图3。由图3可知,无论是原煤或萃余物,吸附分支和

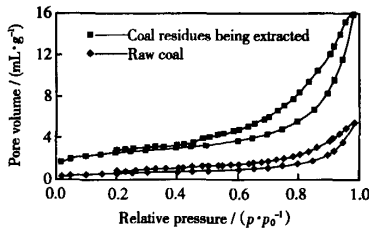


图3 甲醇萃取前后煤的氮气吸附滞后图

Fig. 3 Adsorption lag's sketch map of coal and remnant. 脱附分支都无重合部分,出现了较大的吸附回线,意味着在整个孔径范围内的孔均存在开放性孔。<sup>[8]</sup>

在甲醇萃取过程中,通过“溶解”作用,在较大程度上去除了阻塞在孔结构中的小分子物质,起到了“疏孔”、“扩孔”和“增孔”的作用,煤的孔隙率和比表面积都有一定程度的增加,萃余物的氮气吸附量也有了显著的增加。<sup>[9]</sup>

## 3 结 论

1) 大雁褐煤经甲醇萃取处理后,游离或镶嵌于煤大分子主体结构中的一些小分子化合物被溶解,使煤总体孔隙率提高了 15.52%。

2) 煤的甲醇萃余物微孔的孔径较原煤有较大的增加,但其随孔径却具有相似分布规律,表明甲醇萃取并没有显著地改变煤中微孔孔径的分布,煤孔容增大主要可能是各孔径范围孔数量增多的结果。

3) 根据分析得到煤中微孔的最可几孔径,利用煤的胶态分子团结构模型观点,计算出大雁褐煤的基本结构单元的粒径在 8.9 nm 左右。

4) 大雁原煤和甲醇萃余物在整个孔径范围内的孔均存在开放性孔,甲醇萃取处理对大雁褐煤内孔的形状影响不大。

5) 对大雁块状褐煤的甲醇萃取处理表明,甲醇处理能够提高地下气化煤层的孔隙率和比表面积,不仅有助于在地下气化炉的注入钻孔和排放钻孔之间形成一个高渗透性区气化煤区,而且煤层比表面积的增加也使得地下气化反应活性增强,提高了地下气化效率。

### 参 考 文 献

- [1] 刘淑琴,梁杰,余学东等.不同煤种地下气化特性的研究[J].中国矿业大学学报,2003,32(6):624-628.
- [2] 埃利奥特 M A.煤利用化学[M].北京:化学工业出版社,1991:286-287.
- [3] 欧阳晓东,丁明洁,宗营等.神府煤甲醇萃取物的 GC/MS 及 FTIR 分析[J].煤炭转化,2007,30(2):6-9.
- [4] 程传焯.表面物理化学[M].北京:科学技术文献出版社,1995:309-316.
- [5] 刘振学,魏贤勇,周仕学等.煤的溶剂萃取研究进展(Ⅰ):有机溶剂及其萃取机理[J].煤炭转化,2003,26(2):1-5.
- [6] 张代钧,王飞,李小鹏.溶剂萃取对烟煤孔隙结构和粒度的影响[J].燃料化学学报,2004,32(1):18-22.
- [7] 张代钧,鲜学福.煤大分子堆垛结构的研究[J].重庆大学学报,1992,15(3):56-61.
- [8] 王飞.煤的溶剂萃取产物孔隙结构特性及级分组成表征[D].重庆:重庆大学,1983.
- [9] 王飞,张代钧,李小鹏等.煤及其溶剂萃取产物的氮气吸附行为[J].燃料化学学报,2003,31(5):395-399.

## EFFECT OF METHANOL EXTRACTION ON PORE CHARACTER OF DAYAN LIGNITE

Li Wenjun Jiao Ziyang Liu Lili Wang Wei\* and Liang Jie

(China University of Mining and Technology, 100083 Beijing; \* Dongxin Oil Recovery Plant SINOPEC Shengli Oil Field Company, 257049 Dongying, Shandong)

**ABSTRACT** Before and after being extracted by methanol, the micro-pore structure of block Dayan lignite of China was investigated using mercury intrusion porosimetry (MIP) and nitrogen gas adsorption method. The results show that the porosity goes from 16.4% up to 18.53%. In the micropore diameter range from 3 nm to 80 nm, the specific surface area and pore volume increased by 2.6 folds and 2 folds. But the methanol extraction could not change the micropore distribution obviously. The enlargement of the specific surface area and the pore volume of coal was mainly due to the increase of pore number in different pore size range. The radius of Dayan lignite colloid structure unit was calculated to 8.9 nm according to the most probability of pore radius. Due to the coal seam permeability and the specific surface area were enhanced by using methanol, then the reaction activity and efficiency of underground coal gasification were increased.

**KEY WORDS** lignite, solvent extraction, specific area, pore volume, underground coal gasification