

神府南部延安组富油煤多源判识规律

师庆民^{1,2},王双明^{1,2},王生全^{1,2},郭晨^{1,2},蔡玥^{1,2},杜芳鹏^{1,2},乔军伟^{1,2},常波峰³,张宏³,苗彦平³

(1.西安科技大学 陕西省煤炭绿色开发地质保障重点实验室,陕西 西安 710054;2.西安科技大学 地质与环境学院,陕西 西安 710054;3.陕煤集团神木红柳林矿业有限公司,陕西 榆林 719300)

摘要:富油煤对缓解我国油气资源供应紧张局势、实现煤炭绿色低碳利用具有重要的资源优势。与富氢煤相比,富油煤具有更广义的范畴、更明确的实用性,且高挥发分产率与高焦油产率之间并不具有单调对应性,尤其在有限区域或煤阶范围内,这一规律尤为明显。但目前富油煤识别指标单一且以往数据较少,在标准格金干馏试验基础上丰富富油煤识别方法是亟待解决的重要问题。以神府南部矿区为例,通过探讨富油煤相关性特点及宏-微观控制规律,结果显示:①煤层厚度与煤焦油产率分布稳定性呈正相关性,但与焦油产率相关性较弱;②在有限的煤阶范围内,挥发分与焦油产率间规律不甚显著,反而对产气率、产水率约束性更为明显。这一现象同样体现在H/C原子比,高H/C原子比并未指示高焦油产率,但对较低的产气率和较高的产水率具有清晰指示意义,这与煤中含氧官能团裂解并获取氢自由基的过程存在密切相关性;③宏观煤岩类型对焦油产率具有较好的控制性,这与煤体显微煤岩组成密切相关,总体表现为镜质组、矿物双重控制性,其中光亮煤、半亮-半暗煤焦油产率主要受控于镜质组含量;暗淡煤、夹矸主要受控于煤中矿物含量;④灰分与焦油产率间总体呈单调递减规律,但不同煤灰成分表现有所不同。指示内源沉积作用的CaO+MgO质量分数增加,有助于富油煤热解催化并一定程度提高煤焦油产率。指示陆源碎屑沉积的SiO₂+Al₂O₃质量分数增加则会降低煤焦油产率,与灰分指示规律一致。指示闭塞、滞留环境的Fe₂O₃(黄铁矿)虽然对煤热解具有催化裂解作用,但在格金干馏试验条件下并未明显促进焦油产率升高,反而对产水率的促进作用更为明显;⑤真密度与焦油产率间呈负相关性,低密度煤样表现为A_{ar}/A_{al},B,C,CH₂/CH₃相对较小,指示煤中脂肪结构较为丰富、烷基侧链丰富,有利于热解过程中不稳定化学键裂解形成分子量较小的烷基自由基进而提高煤焦油产出。

关键词:富油煤;挥发分;显微组分;灰成分;真密度;焦油产率

中图分类号:P618.11

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2022)05-2057-10

Multi-source identification and internal relationship of tar-rich coal of the Yan' an Formation in the south of Shenfu

SHI Qingmin^{1,2}, WANG Shuangming^{1,2}, WANG Shengquan^{1,2}, GUO Chen^{1,2}, CAI Yue^{1,2},
DU Fangpeng^{1,2}, QIAO Junwei^{1,2}, CHANG Bofeng³, ZHANG Hong³, MIAO Yanping³

(1. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Geological Support for Coal Green Exploitation, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. Shenmu Hongliulin Coal Mine of Shaanxi Coal Industry Co., Ltd., Shenmu 719300, China)

收稿日期:2021-06-30 修回日期:2021-12-11 责任编辑:钱小静 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2021.1046

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2019JL-01, 2021JLM-12);国家自然科学基金资助项目(41902174)

作者简介:师庆民(1990—),男,河北衡水人,副教授,博士。E-mail:qmshi@xust.edu.cn

引用格式:师庆民,王双明,王生全,等.神府南部延安组富油煤多源判识规律[J].煤炭学报,2022,47(5):2057-2066.

SHI Qingmin, WANG Shuangming, WANG Shengquan, et al. Multi-source identification and internal relationship of tar-rich coal of the Yan' an Formation in the south of Shenfu[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(5): 2057-2066.



移动阅读

Abstract: Tar-rich coal is an important resource for easing the tight supply of oil and gas, and realizing the green and low-carbon utilization of coal. Compared with the hydrogen-rich coal, the tar-rich coal is broader in coal types and more specific in its applicability. The relationship between high volatile yield and high tar yield is non-monotonicity, especially in the limited area and coal rank. However, the tar yield based on the Gray-King assay, that has less data in the previous exploration, is the only indicator to recognize tar-rich coal. Aiming to enrich the indicator to distinguish the tar-rich coal, the relationships between tar yield and several indicators were discussed based on the coal in the south of Shenfu. The results shown that: ① The data of tar yield is gradually convergent with coal seam thickness, although there is no correlation between the both. ② In a limited range of coal rank, the volatile matter is weakly correlated with tar yield, but strongly correlated with the gas yield and the water yield. This relationship is also shown in the H/C ratio and tar yield. The combination between the free radicals of hydrogen and oxygen-containing functional groups from coal plays an important role in this phenomenon. ③ The macrolithotype of coal affects the tar yield through its component of maceral. Tar yield is controlled by both vitrinite and mineral. The vitrinite plays a major role in the tar yield of bright coal and semibright-semidull coal. The tar yield of dull coal and shale is always controlled by mineral. ④ The relationship between ash content and tar yield is monotonous decreasing, but the performance of different ash components is various. CaO + MgO that indicates the endogenous deposition is helpful to the pyrolysis catalysis of tar-rich coal and improve the tar yield to a certain extent. SiO₂ + Al₂O₃ which indicates terrigenous clastic deposition reduces the tar yield of coal, which is consistent with the tendency of ash and tar yield. Although the Fe₂O₃ (Pyrite) that indicates occluded and stagnant environment accelerates coal pyrolysis, the tar yield was not obviously increasing with the increase of the mass fraction of Fe₂O₃, which is on the contrary with water yield. ⑤ A good negative correlation is shown between true density and tar yield since low density with the low values of A_{ar}/A_{al} , B, C and CH₂/CH₃. It indicates more Aliphatic structure, alkyl side chain and relatively weak of cross-linking in the low density of coal, which is conducive to the unstable chemical bonds crack and forms alkyl free radicals, thus improving the yield of coal tar.

Key words: tar-rich coal; volatile matter; maceral; ash composition; true density; tar yield

我国富油煤资源储量丰富^[1],其中西北地区富油煤资源量高达5 000亿t,广泛分布于陕西、内蒙古、新疆、宁夏、青海等地。富油煤在热解条件下可生成不低于7%的焦油(格金干馏试验工艺),通过加氢反应、催化裂化等轻质化处理可产出汽油、柴油等优质燃油产品^[2-5]。可见,富油煤在增加国内油气供给途径、保障国家油气战略安全方面具有巨大的资源潜力优势。

富油煤不同于传统意义的富氢煤,矿产资源工业要求手册(2014修订版)将格金干馏试验条件下焦油产率<7%的煤称为含油煤,在7%~12%的煤称为富油煤、大于12%为高油煤^[6],王双明等^[7]将焦油产率≥7%的煤统称为富油煤。这一分类方式具有明确的实用性和目的性,也使得富油煤具有更广义的范畴。以藻煤、烛煤、树皮煤为代表的富氢煤具有高挥发分、高焦油产率特征^[8-14],属于富油煤范畴,但多数富油煤为高等植物经历以凝胶化作用为主的条件下形成的低中阶煤,宏观上不具有显著的富氢特点。因此,富油煤不属于特种煤炭资源范畴,而是具有油、气资源属性的煤基油气资源^[7]。

在这一分类体系下,富油煤相对低中阶煤具有充

分而不必要性。从煤化程度角度,长焰煤、气煤相比褐煤能够热解产出更高的煤焦油^[15],高挥发分与高焦油产率并不具有单调对应性。在同一煤级范围内,沉积环境、物质组成等条件的差异性同样造成富油煤在层域、区域上存在明显的非均匀分布特点^[16-18]。以陕西侏罗系煤层为例,尽管富油煤分布广泛,但焦油产率分布于3%~16%,富油煤与含油煤共存且不同矿区、煤层存在差异,这造成富油煤在地质勘查评价中存在一定识别难度。

目前,格金干馏试验下焦油产率是富油煤判识的惟一指标,但在以往的勘探资料中数据较少。如何充分利用以往的基础勘查数据,准确评价和识别富油煤是亟待解决的问题之一,尤其在有限的区域或煤阶范围内,快速精准评价富油煤的非均匀分布特性具有其现实意义。笔者以鄂尔多斯盆地神府南部矿区为例,系统探讨格金干馏试验条件下煤焦油产率的常规参数控制,旨在厘清富油煤的宏观可识别性。

1 地质概况

神府南部矿区位于鄂尔多斯坳陷盆地伊陕斜坡区的东北部,区内仅存一些宽缓的波状起伏及系列平

行不整合面,构造相对简单、未见明显断层及岩浆活动。研究区煤层主要赋存于侏罗系延安组地层,自上而下分为5个煤组,分别赋存于5个地层段,可采煤层主要包括1⁻²煤、2⁻²煤、3⁻¹煤、4⁻²煤、4⁻³煤、4⁻⁴煤和5⁻²煤(图1)。煤层层位稳定且厚度变化较小,以中厚-厚煤层为主,结构简单,煤类为长焰煤和不黏煤,煤层埋深在21~380 m,总体表现为南东部埋深较深、北西部较浅的趋势,且在东部普遍存在煤层露头、烧变岩等。

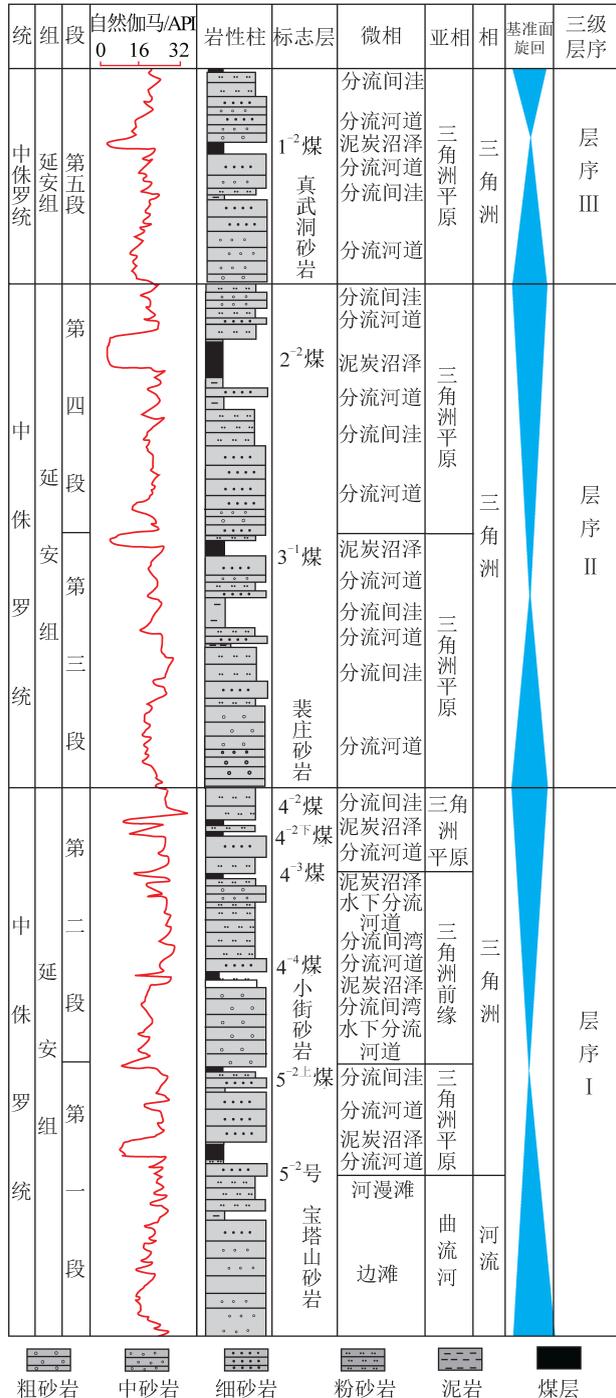


图1 神府南部延安组沉积相-层序地层划分综合柱状^[19]

Fig.1 General stratigraphic column of Yan'an

Formation in the south of Shenfu^[19]

研究区侏罗系延安组主要以三角洲-湖湾沉积为主(图1),延一段主要发育三角洲沉积,由三角洲平原逐渐过渡为三角洲前缘,其上发育5煤层组;延二段沉积期,湖水迅速扩张,由三角洲沉积迅速过渡到湖湾沉积,之后湖水逐渐退却,由湖湾沉积逐渐过渡为三角洲前缘沉积,发育河口坝、分流间湾沉积,并发育有4⁻³煤层。随着湖水继续退却,三角洲前缘逐渐转化为三角洲平原沉积,并发育厚度较大的4⁻²煤层。延三段沉积早期,三角洲平原大范围进积形成厚度较大、分布稳定的裴庄砂岩,其后在该段顶部形成厚度较大的3⁻¹煤层。延四段沉积期仍以三角洲平原沉积为主,在本段顶部发育了厚度较大的2⁻²煤层。延五段沉积期水位明显降低,尽管同样为三角洲平原沉积,但发育煤层厚度相对较薄、分布不甚稳定^[20-22]。

2 常规分析指标的不确定性

煤层厚度是煤炭资源储量计算的关键参数,受控于泥炭沼泽类型及其演化稳定性^[23]。建立煤层厚度与焦油产率间数学关系是预测高品质富油煤最为理想的模型,然而,图2显示尽管随着煤层厚度的增加,焦油产率数据具有一定收敛过程,即反映出煤层厚度越大,焦油产率分布越稳定。这与不同煤层的厚度分布具有较大关系,1⁻²煤、3⁻¹煤、4⁻²煤、4⁻³煤、4⁻⁴煤厚度总体较小且相对集中(表1),不同煤层的形成的古地形、古环境条件存在一定差异,造成焦油产率不同、数据离散性相对较大;与之相比,2⁻²煤和5⁻²煤厚度较大、涉及层数少,沉积环境变化相对较小,焦油产率数据较为稳定、离散性低。

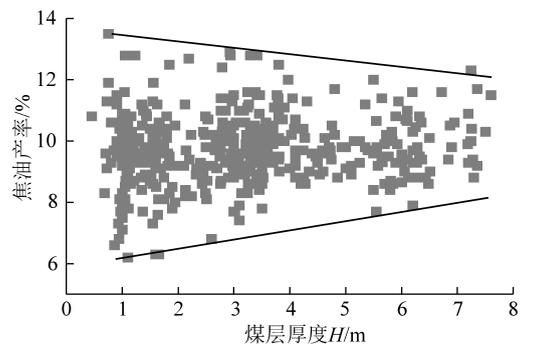


图2 低阶煤煤层厚度与焦油产率相关性

Fig.2 Relationship between coal thickness and tar yield

工业分析是煤质分析的常规性指标,其中挥发分反映煤在高温(900℃)热解条件下气态挥发物产率,而格金干馏试验测定焦油产率温度相对较低。在有限的煤阶范围内,挥发分与焦油产率、产气率、产水率之间相关性离散度较大。但可发现,随着挥发分的增

表 1 神府南部煤层厚度统计

Table 1 Thickness of coal seam in southern Shenfu m

煤层	1 ⁻²	2 ⁻²	3 ⁻¹	4 ⁻²	4 ⁻³	4 ⁻⁴	5 ⁻²
最大值	2.23	7.65	3.42	4.05	4.05	1.15	7.60
最小值	1.16	2.36	1.80	1.04	0.75	0.68	1.25
平均值	1.70	4.65	2.87	3.23	1.83	0.97	5.08

加,煤焦油产率(T_{ad})呈现微弱的增长趋势、产气率呈现一定减少趋势、产水率则呈增加趋势(图 3(a)~(c)),其中挥发分产率与焦油产率离散性最高,即高挥发分与高焦油产率间并不具有显著的对应关系。H/C 原子比与焦油产率相关性同样较差,并不具有明确的指示意义,这与传统的认识存在差异^[7]。相比之下,随着 H/C 原子比的增加,产气率呈现较明显的降低趋势,产水率呈现一定的上升趋势,如图 3(d)~(f)

所示。

总体而言,尽管研究区低阶煤以高挥发和中高挥发分煤为主,焦油产率普遍高于其他煤阶^[7]。但在有限的煤阶范围内,焦油产率同样有较大差异,高挥发分与高 H/C 原子比并非一定指示高焦油产率,而煤中关键富氢结构或氢、氧元素分布类型对焦油产率起到更为关键的作用,其受控于成煤植物类型与沉积环境特征^[7]。相比木本植物,草本植物形成的煤热解可生成较长链烃等液态烃类物质;碱性介质和强还原环境更有利于煤中富氢结构生成^[24]。而煤中具有丰富的含氧官能团结构^[25],热解过程中醚键、酚羟基等含氧官能团受热裂解形成 HO·,并与 H· 结合形成 H₂O^[26],这使得烃类自由基供氢条件受限,缩聚作用增强,进而影响最终煤焦油产率的生成与析出。

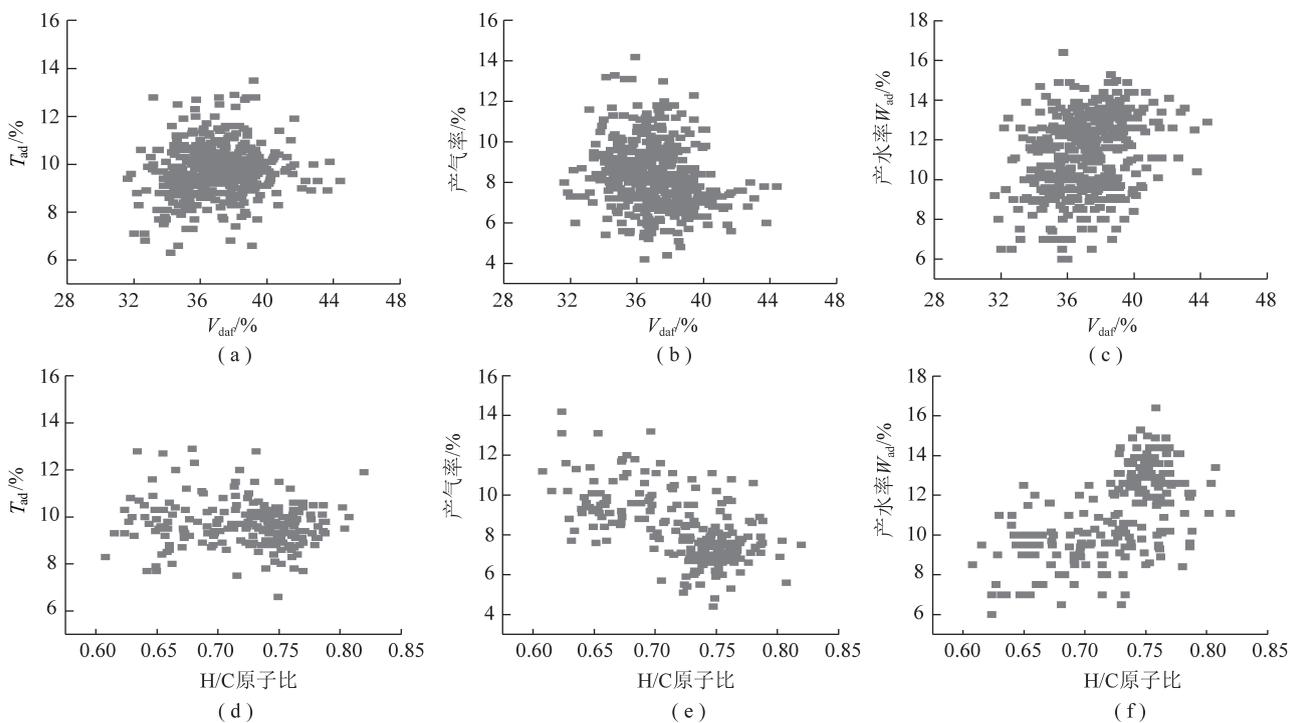


图 3 挥发分产率、H/C 原子比与煤热解产物相关性

Fig.3 Correlation between coal pyrolysis products and volatile yield,H/C ratio

3 富油煤的有机岩石学特征

虽然挥发分、H/C 原子比对焦油产率响应性较弱,但从有机岩石学角度,宏观煤岩类型对焦油产率具有相对显著的区分度。其中光亮煤焦油产率普遍偏高,半亮-半暗煤次之,暗淡煤相对偏低,煤层中夹矸焦油产率最低(图 4(a))。前 2 者焦油产率仍然具有较高的离散性,光亮煤焦油产率平均值为 8.45%,分异系数高达 20.8%;半亮-半暗煤焦油产率平均值为 7.56%,分异系数为 17.7%。焦油产率的总体变化

趋势与宏观煤岩类型的显微组成具有显著的对应性,尤其与镜质组的演化趋势最为显著(图 4(b))。惰质组在半亮-半暗煤中体积占比最高,是造成其与光亮煤焦油产率差异的主要原因。矿物体积分数在暗淡煤中明显增加,并在夹矸中占据主体,造成焦油产率显著降低,矿物含量对暗淡煤和夹矸焦油产率具有主导作用。说明煤的焦油产率一方面受控于煤体的凝胶化程度,这与成煤环境的还原程度密切相关;另一方面受控于沼泽水体的陆源碎屑补给程度,即陆源碎屑影响越大,煤的焦油产率越低。

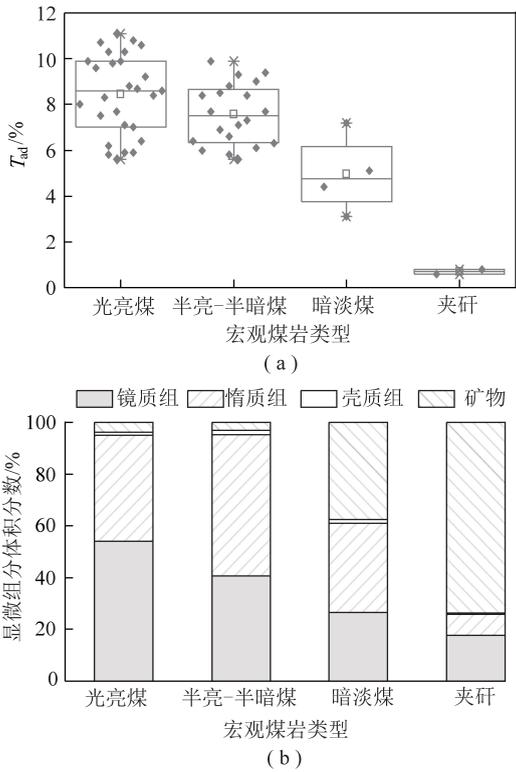


图4 不同宏观煤岩类型煤的焦油产率与显微组分特征

Fig.4 Tar yield and maceral groups of different macrolitho type coals

进一步而言,焦油产率随镜质组体积分数的升高总体呈递增趋势(图5(a)),反映出煤体凝胶化程度越

高,焦油产率越高。尽管暗淡煤、夹矸同样符合这一总体趋势,但表现出相对明显的离散性,体现了煤焦油产率的多重控制性。图5(b)显示出更显著的焦油产率分类控制,光亮煤和半亮-半暗煤焦油产率主体随惰质组体积分数的增加而逐渐减少,但部分暗淡煤和夹矸惰质组体积分数低,控制性较弱。尽管壳质组赋存更丰富的烷基结构,由于壳质组体积分数相对较少,其与焦油产率的离散性相对较高,焦油产率与壳质组之间总体呈现正相关性(图5(c)),但同时受到富镜质组、富惰质组和富矿物质的影响。光亮煤和半亮-半暗煤中矿物体积分数较少,对焦油产率影响较小。但从总体趋势表现出随矿物体积分数的增加,焦油产率逐渐减少(图5(d))。

4 灰分对焦油产率的约束性

煤是有机质与无机质共同组成的复杂物质,其中煤焦油来源于有机部分。尽管煤中部分碱金属离子对煤焦油析出具有一定催化作用,但多数无机矿物质对焦油产率并无贡献。随着灰分产率的提高,煤热解焦油产率呈降低趋势,该变质程度煤焦油产率普遍处于10.32%上下浮动范围(图6)。与原煤相比,脱灰煤样的焦油产率增加,且焦油中沸点低于360℃的轻质组分中的轻油(<170℃)质量分数大于原煤^[27]。ROETS等^[28]通过热解酸洗富含镜质组烟煤,发现该

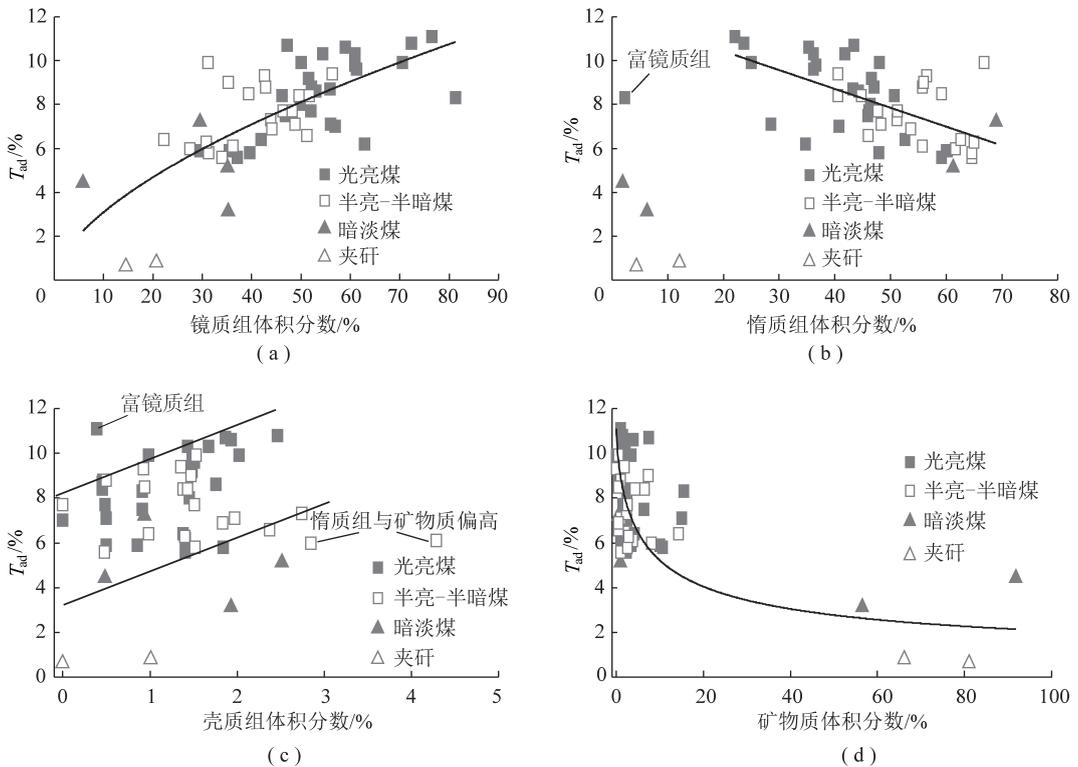


图5 煤中显微组分与焦油产率关系

Fig.5 Relationship between tar yield and maceral content

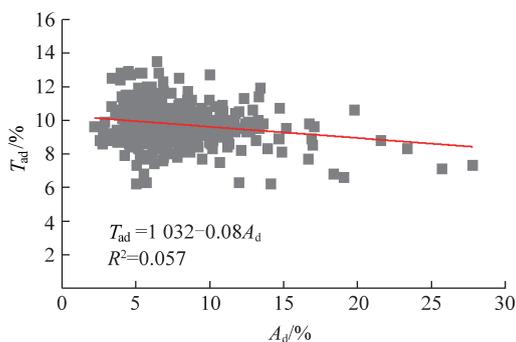


图6 低阶煤灰分与焦油产率相关性

Fig.6 The correlation between tar yield and ash yield

煤样热解焦油中芳香化合物产率更高。

研究区煤灰中以 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 等成分为主,运用灰成分端元分析法可以定性表征聚煤环境特点。 Si 通常以硅酸盐和硅铝酸盐形式存在于煤中,反映泥炭堆积过程中碎屑石英、黏土矿物等陆源碎屑的供给情况; Al 主要以硅铝酸盐形式赋存于黏土矿物、长石等陆源碎屑中。灰成分中 SiO_2 - Al_2O_3 质量分数的增加指示了泥炭聚集阶段淡水介质注入过程中机械搬运的强弱特征。远离这一端元则指示煤中硅酸盐或硅铝酸盐矿物质减少、机械搬运为主的陆源碎屑输入减弱; CaO - MgO 端元说明煤中钙镁矿质量分数含量的增加,化学沉积作用增强,一般指示向半干旱气候转化的半潮湿气候条件与弱氧化-弱还原环境。此外, Fe_2O_3 - SO_3 端元指示形成较高质量分

数黄铁矿的闭塞-半闭塞、还原闭流盆地环境^[29]。

研究区煤灰总体以 SiO_2 , Al_2O_3 为主,部分以 CaO - MgO 为主, Fe_2O_3 - SO_3 占比总体较少(图7)。 SiO_2 , Al_2O_3 之间具有较好的正相关性(图8(a)),反映煤中陆源碎屑输入矿物总体为黏土矿物,指示水动力相对较弱的稳定沼泽水体环境。 CaO 与 Al_2O_3 之间呈一定负相关性(图8(b)),反映一定水深条件下的内源沉积作用增强、外源沉积作用减弱。 Fe_2O_3 与 Al_2O_3 之间相关性不明显(8(c)),研究区煤层在泥炭堆积过程中,容易在相对滞留的还原水体沼泽条件下形成黄铁矿,图8(d)显示 Fe_2O_3 与硫化物硫($S_{p,d}$)具有一定相关性,也进一步印证煤中铁元素

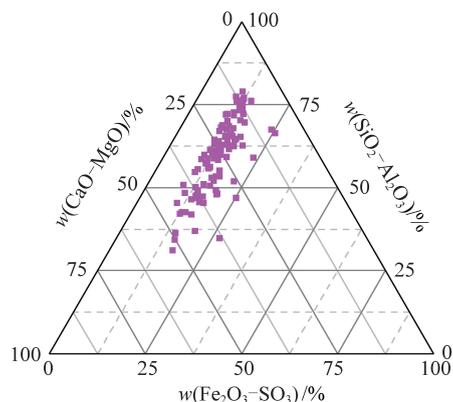
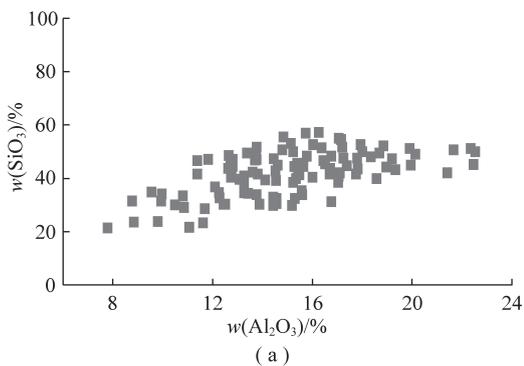
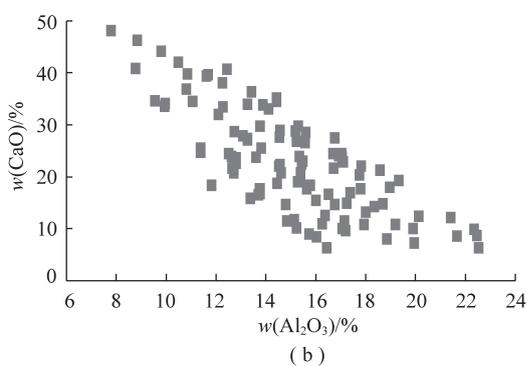


图7 煤灰成分端元分析法三角

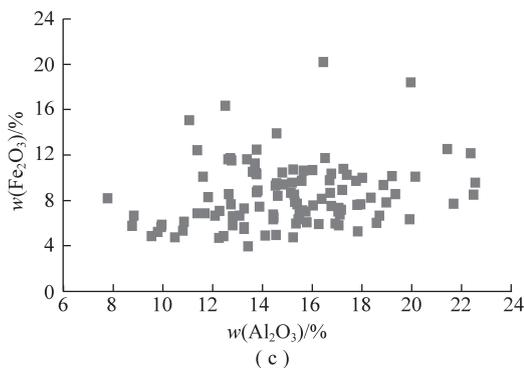
Fig.7 Triangle diagram based on ash composition



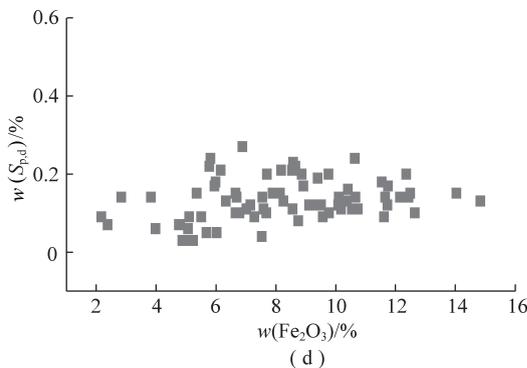
(a)



(b)



(c)



(d)

图8 煤灰成分相关性

Fig.8 Relationship between some major element oxides

主要以黄铁矿硫占主导。

以黏土矿物为主的陆源碎屑物质输入不利于煤焦油产率的提高,随着 $w(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 增加,煤焦油产率总体呈降低趋势(图 9(a)),碱土金属则对煤热解转化具有催化促进作用^[27,30],碱土金属较强的活化位有助于降低 C—C 键裂解所需的活化能,综合体现在对焦油或煤气产率的提高^[31-33]。图 9(b)显示

随着 $w(\text{CaO} + \text{MgO})$ 增加,煤的热解焦油产率呈现一定的增长趋势,即内源沉积作用增强有助于煤热解转化能力的提高。尽管黄铁矿对煤热解同样具有催化作用^[34-35],但图 9(c)显示焦油产率与 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 间并无显著相关性,反而在热解过程中促进含氧官能团裂解,形成较多水分等小分子物质,且随着 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 增加,产水率呈增长趋势(图 9(d))。

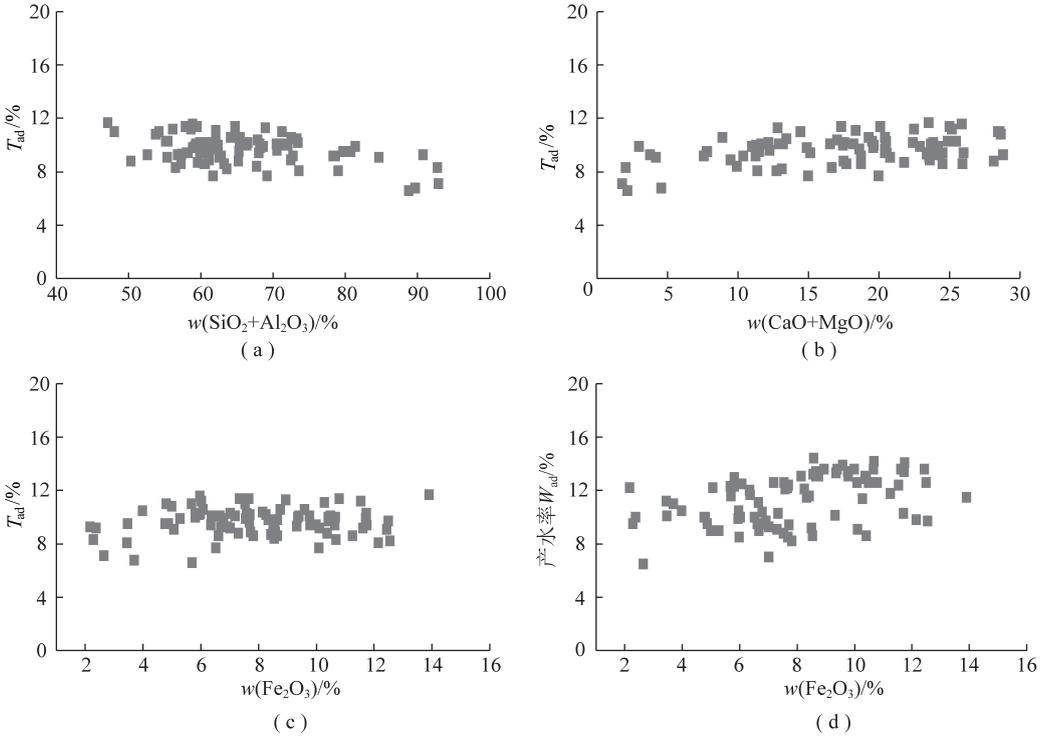


图 9 低阶煤常量元素含量与焦油产率相关性

Fig.9 Relationship between some major elements and tar yield of coal

5 真密度对富油煤的有效识别性

5.1 真密度与焦油产率相关性

富油煤的真密度反映了不包含孔裂隙的煤体骨架密度,一方面受煤中无机矿物质影响,另一方面受控于煤中有机质成分及煤化程度。随着煤化程度的提高,煤的真密度先缓慢降低,然后急剧提高,其转折点位于中等煤化程度煤^[36],这一规律与煤焦油产率的演化趋势恰好相反^[7]。

从微观结构而言,煤的真密度体现了分子结构成分及空间密实程度。因此,对煤的微观结构组成具有一定的表征意义。尤其在低中阶煤中,不同煤岩显微组分的真密度存在显著差异^[25],煤中显微组分富集差异对煤的热解焦油产率具有显著影响。图 10 显示随着真密度的增加,煤的焦油产率呈总体降低趋势,这为富油煤的有效识别提供了简单、可行的宏观指标。

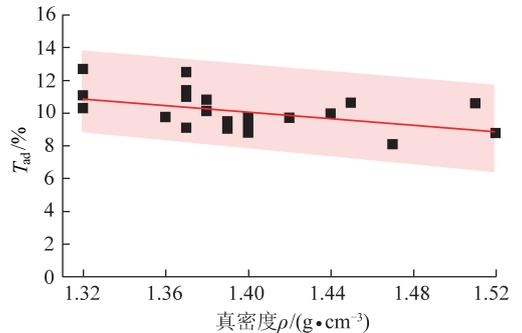


图 10 低阶煤真密度与焦油产率相关性

Fig.10 Relationship between true density and tar yield of coal

5.2 不同密度煤样微观结构

选取研究区密度分别为 1.25 (LDM), 1.32 (MDM), 1.47 g/cm^3 (HDM) 的煤岩样品,通过傅里叶红外光谱分析测定其官能团分布(图 11)。LDM 红外光谱中,在 $3\ 000 \sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 有较强的脂肪族 C—H 振动,在 $1\ 445, 1\ 045, 875\ \text{cm}^{-1}$ 同样具有较强振

动信号,分别归属于脂肪族—CH₃振动、脂肪族 C—O 振动、苯环五位取代振动。3 000~2 800, 1 520~1 350 cm⁻¹内较强的吸收峰强度指示煤中含有丰富的烷基官能团,其中 2 850, 2 922 cm⁻¹吸收峰分别指示—CH₂—的对称伸缩振动和不对称伸缩振动,低密度煤中吸收峰强度高于高密度样品。

为了更清晰确定不同官能团的分布特点,采用分

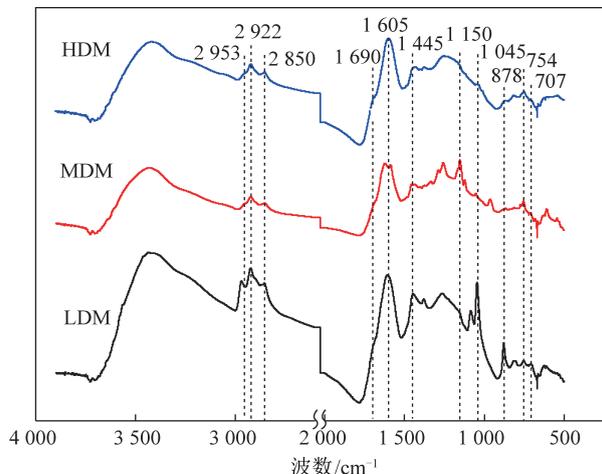


图 11 不同密度煤的红外谱图

Fig.11 FT-IR spectra of different density coals

峰拟合方法获取不同官能团的谱图强度,其中 MDM 样品在 3 000~2 800 cm⁻¹的分峰拟合图谱如图 12 所示,由此确定不同官能团的峰面积 A ,以及煤结构参数 A_{ar}/A_{al} , CH_2/CH_3 (峰面积比), B 和 C 等(表 2),这些指标已被广泛应用于有机质红外谱图解析^[37-39],计算方法为

$$A_{ar}/A_{al} = A_{1\,650-1\,520\,cm^{-1}}/A_{2\,800-3\,000\,cm^{-1}} \quad (1)$$

$$B = A_{3\,000-2\,800\,cm^{-1}} / (A_{3\,000-2\,800\,cm^{-1}} + A_{1\,650-1\,520\,cm^{-1}}) \quad (2)$$

$$C = A_{1\,650-1\,520\,cm^{-1}} / A_{2\,950\,cm^{-1}} \quad (3)$$

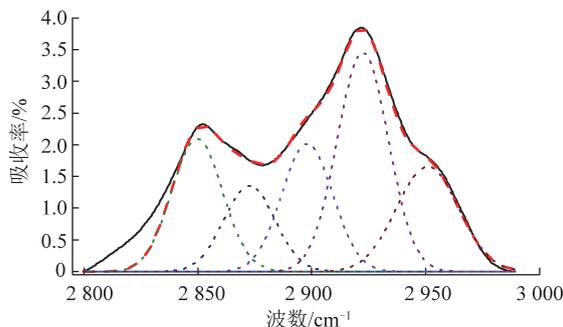


图 12 MDM 煤样在 3 000~2 800 cm⁻¹内的分峰拟合

Fig.12 Cuves fitting of region from 3 000~2 800 cm⁻¹ in spectrum of MDM

表 2 煤中部分官能团峰面积 A 及煤结构参数

Table 2 Peak area of some functional groups and structural parameters of coal

样品	煤中部分官能团峰面积 A					煤结构参数			
	脂肪烃 C—H (3 000~2 800 cm ⁻¹)	—CH ₂ — (2 922 cm ⁻¹)	—CH ₃ (2 953 cm ⁻¹)	苯环 C=C (1 650~1 520 cm ⁻¹)	C=O (1 650~1 800 cm ⁻¹)	A_{ar}/A_{al}	CH_2/CH_3	B	C
LDM	1 201.59	436.82	266.44	3 764.45	1 001.12	3.13	1.64	0.24	14.13
MDM	306.07	96.62	56.46	2 030.27	524.60	6.63	1.71	0.13	35.96
HDM	387.42	134.06	62.51	2 981.05	836.34	7.69	2.14	0.12	47.69

A_{ar}/A_{al} 为煤中芳香结构与脂肪结构的相对比值,低密度 LDM 样品 A_{ar}/A_{al} 相对较小,为 3.13;高密度 HDM 样品 A_{ar}/A_{al} 相对较大,为 7.69,反映出煤中脂肪结构(—CH₂—, —CH₃等)随密度的增加而逐渐减少的特点。与此同时,脂肪结构的减少也会造成结构参数 B 的减少。煤在热解过程中,不稳定化学键在热驱动下发生裂解是形成油、气的基础反应过程^[40]。不稳定化学键多以脂肪结构为主,包括 —CH₂—, —CH₂—CH₂—, —CH₂—O—等;部分由杂原子官能团构成,如 —O—, —S—等,含氧官能团多数解离能较小,化学稳定性较弱,在低阶煤热解中易发生脱甲基、脱羧基等分解反应^[41-42]。较高的焦油产率要求煤具有较为丰富的不稳定化学键,以便在热解条件下热解形成数量多且分子量相对较小自由基碎片,继而形成稳定的油气组分^[43-45]。代表芳香结构 C=C

与代表烷基侧链结构 —CH₃ 的峰面积比值 (C) 表征了平均每个烷基侧链对应的芳香结构数量,反映出低密度样品边基侧链数量相对较多。—CH₂—数量体现了煤中烷基侧链或烷基桥键长度,不对称伸缩振动的 CH_2/CH_3 峰面积比随真密度的减小而降低,体现了低密度样品中 —CH₃ 和边基侧链数量增多,有利于煤热解过程中断裂形成油气组分。

6 结 论

(1) 作为煤基油气资源,富油煤的特殊性主要体现在以脂肪结构为主的富氢结构类型及丰度,其决定了富油煤焦油产出总体规律。富油煤相比富氢煤具有更广义的范畴,造成在有限煤阶范围内高挥发分产率、高 H/C 原子比与高焦油产率不具有单调且清晰对应性,反而对应低产气率和高产水率,这与煤中含

氧官能团特征具有密切联系。煤层厚度与焦油产率不具有显著相关性。

(2)宏观煤岩类型对焦油产率具有较好的控制性,其本质受煤中有机显微组分与矿物双重控制,其中光亮煤、半亮-半暗煤焦油产率主要与镜质组呈正相关性,暗淡煤和夹矸的焦油产率对矿物的响应性更高。

(3)陆源碎屑沉积增强不利于煤焦油产出,表现为以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主要成分的灰分与焦油产率间总体呈负相关性,陆源碎屑主要以黏土矿物为主。内源沉积作用增强使煤灰成分中 CaO 、 MgO 质量分数增加,对煤焦油产出具有一定促进作用。 Fe_2O_3 (黄铁矿)虽然对煤热解具有催化裂解作用,但在研究区并未表现出与焦油产率的显著相关性,反而对产水率具有促进作用。

(4)真密度体现了煤分子网络的疏松程度,与焦油产率间呈相对明显的负相关性。低密度煤样表现为 A_{ar}/A_{al} 、 B 、 C 、 CH_2/CH_3 参数相对较小,指示煤中脂肪结构较为丰富、烷基侧链丰富的特点。

参考文献 (References):

- [1] 肖刚,崔德春. 煤中挥发分——另一种形式的石油馈赠[M]. 武汉:武汉大学出版社,2015.
- [2] 范建锋,张忠清,姚春雷,等. 中温煤焦油加氢生产清洁燃料油试验研究[J]. 煤炭学报,2013,38(10):1868-1872.
FAN Jianfeng, ZHANG Zhongqing, YAO Chunlei, et al. Study on hydrogen of medium temperature coal tar to clean fuel[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(10):1868-1872.
- [3] VASSILEV S V, VASSILEVA C G, VASSILEV V S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview[J]. Fuel, 2015, 158:330-350.
- [4] FU Y, GUO Y H, ZHANG K X. Effect of three different catalysts (KCl , CaO , and Fe_2O_3) on the reactivity and mechanism of low-rank coal pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(3):2428-2433.
- [5] JIANG H, WANG M, LI Y, et al. Integrated coal pyrolysis with steam reforming of propane to improve tar yield[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 147:104805.
- [6] 矿产资源工业要求手册编委会. 矿产资源工业要求手册(2014修订版)[M]. 北京:地质出版社,2014.
- [7] 王双明,师庆民,王生全,等. 富油煤的油气资源属性与绿色低碳开发[J]. 煤炭学报,2021,46(5):1365-1377.
WANG Shuangming, SHI Qingmin, WANG Shengquan, et al. Resource property and exploitation concepts with green and low-carbon of tar-rich coal as coal-based oil and gas[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(5):1365-1377.
- [8] 朱丽英. 早古生代高变质藻煤的煤岩特征及其地质意义[J]. 地质论评,1983,29(3):245-261.
ZHU Liying. Petrography of early Paleozoic highly metamorphosed boghead coal and its geological significance[J]. Geological Review, 1983, 29(3):245-261.
- [9] CADLE A B, CAIRNCROSS B, CHRISTIE A D M, et al. The Karoo Basin of South Africa: Type basin for the coal-bearing deposits of southern Africa[J]. International Journal of Coal Geology, 1993, 23(1-4):117-157.
- [10] HAN Z. Organic geochemistry and petrology of torbanite, cancell coal and their constituent macerals[D]. Carbondale: Southern Illinois University, 1995.
- [11] 柳益群,冯乔,郝建荣. 吐-哈盆地侏罗系油藏煤成油问题的讨论[J]. 石油与天然气地质,2002,23(4):326-331.
LIU Yiqun, FENG Qiao, HAO Jianrong. Discussion on oil derived coal in the Jurassic oil pool in Turfan-Hami basin[J]. Oil & Gas Geology, 2002, 23(4):326-331.
- [12] WANG S, TANG Y, SCHOBERT H H, et al. Application and thermal properties of hydrogen-rich bark coal[J]. Fuel, 2015, 162:121-127.
- [13] 王绍清,陈昊,刘鹏华,等. 树皮体加热状态 HRTEM 变化特征及其热重特性研究[J]. 燃料化学学报,2018,46(2):138-144.
WANG Shaoqing, CHEN Hao, LIU Penghua, et al. HRTEM image changes on heating and thermogravimetric characteristic barkinite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(2):138-144.
- [14] 杨瑞. 贵州龙潭组煤中树皮体赋存特征及热解特性研究[D]. 西安:西安科技大学,2020.
YANG Rui. Study on the occurrence characteristics and pyrolysis characteristics of barkinite in coal of Lontan formation, Guizhou[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2020.
- [15] XU W C, TOMITA A. Effect of coal type on the flash pyrolysis of various coals[J]. Fuel, 1987, 66(5):627-631.
- [16] 王锐,夏玉成,马丽. 榆神矿区富油煤赋存特征及其沉积环境研究[J]. 煤炭科学技术,2020,48(12):192-197.
WANG Rui, XIA Yucheng, MA Li. Study on oil-rich coal occurrence characteristics and sedimentary environment in Yushen mining area[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(12):192-197.
- [17] 谢青,李宁,姚征,等. 黄陵矿区富油煤焦油产率特征及主控地质因素分析[J]. 中国煤炭,2020,46(11):83-90.
XIE Qing, LI Ning, YAO Zheng, et al. Research on the tar yield characteristics and main control factors of tar-rich coal in Huangling mining area[J]. China Coal, 2020, 46(11):83-90.
- [18] 姚征,罗乾周,李宁,等. 陕北石炭—二叠纪富油煤赋存特征及影响因素[J]. 煤田地质与勘探,2021,49(3)50-61,68.
YAO Zheng, LUO Qianzhou, LI Ning, et al. Occurrence characteristics of Carboniferous-Permian tar-rich coal and influencing factors in Northern Shaanxi[J]. Coal Geology & Exploration, 2021, 49(3)50-61,68.
- [19] 王东东. 鄂尔多斯盆地中侏罗世延安组层序-古地理与聚煤规律[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2012.
WANG Dongdong. Sequence-palaeo geography and coal-accumulation of the Middle Jurassic Yan'an formation in Ordos basin[D]. Beijing: China University of Mining and Technology-Beijing, 2012.
- [20] 赵俊兴,陈洪德,向芳. 鄂尔多斯盆地中部延安地区中侏罗统延安组高分辨率层序地层研究[J]. 沉积学报,2003,21(2):

- 307-312.
- ZHAO Junxing, CHEN Hongde, XIANG Fang. The high-resolution sequence stratigraphy feature of Yan'an formation in Yan'an area, Ordos basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003, 21(2): 307-312.
- [21] 梁积伟. 鄂尔多斯盆地侏罗系沉积体系和层序地层学研究[D]. 西安: 西北大学, 2007.
- LIANG Jiwei. Research on sedimentary system and sequence stratigraphy of the Jurassic in Ordos basin [D]. Xi'an: Northwest University, 2007.
- [22] 王东东, 邵龙义, 李智学, 等. 陕北地区中侏罗世延安期古地理特征[J]. *古地理学报*, 2012, 14(4): 451-460.
- WANG Dongdong, SHAO Longyi, LI Zhixue, et al. Palaeogeographic characteristics of the Middle Jurassic Yan'an age in northern Shaanxi province [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2012, 14(4): 451-460.
- [23] 杨起, 李思田. 煤田地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1979.
- [24] 王世谦. 煤系地层陆源有机质生油性的重新评定[J]. *天然气地球科学*, 1993(1): 40-47.
- WANG Shiqian. Reevaluation of oil generation potential of terrestrial organic in coal bearing [J]. *Natural Gas Geoscience*, 1993(1): 40-47.
- [25] SPEIGHT J G. The chemistry and technology of coal [M]. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [26] 郑默. 基于GPU的煤热解化学反应分子动力学(ReaxFF MD)模拟[D]. 北京: 中国科学院研究生院(过程工程研究所), 2015.
- ZHENG Mo. Coal pyrolysis simulation by GPU-based reactive force field molecular dynamic (ReaxFF MD) [D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, Institute of Process Engineering, 2015.
- [27] ÖZTASN A, YÜRÜM Y. Pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal. Part 1. Effect of mineral matter [J]. *Fuel*, 2000, 79: 1221-1227.
- [28] ROETS Leon, STRYDOM Christien A, BUNT John R, et al. The effect of acid washing on the pyrolysis products derived from avitrinite-rich bituminous coal [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 116: 142-151.
- [29] 郝吉生, 葛宝勋, 谢洪波. “灰成分端元分析法”及其在聚煤环境分析中的应用[J]. *沉积学报*, 2000, 18(3): 460-464.
- HAO Jisheng, GE Baoxun, XIE Hongbo. The analysis method based on ash-composition and its application in coal-accumulating environment reconstruction [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18(3): 460-464.
- [30] QUYND M, WU H, LI C Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. PART I. Volatilisation of Na and Cl from a set of NaCl-loaded samples [J]. *Fuel*, 2002, 81(2): 143-149.
- [31] ZOUX, YAO J, YANG X, et al. Catalytic effects of metal chlorides on the pyrolysis of lignite [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 2(2): 619-624.
- [32] LIC Z, SATHE C, KERSHAW J R, et al. Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a Victorian brown coal [J]. *Fuel*, 2000, 79(3-4): 427-438.
- [33] LIU Q, HU H, ZHOU Q, et al. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis [J]. *Fuel*, 2004, 83(6): 713-718.
- [34] 耿莉莉, 周岐雄, 马凤云, 等. 南台子煤催化加氢热解产物分布的初步研究[J]. *煤炭转化*, 2012, 35(1): 1-27.
- GENG Lili, ZHOU Qixiong, MA Fengyun, et al. Study on the distributions of the products of Nantaizi coal during catalytic hydrolysis [J]. *Coal Conversion*, 2012, 35(1): 1-27.
- [35] 吴艳艳. 煤层气生成过程中的矿物/金属元素催化作用[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2011.
- WU Yanyan. Catalysis of minerals and elements during coal bed methane generation [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2011.
- [36] 张双全, 吴国光. 煤化学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2015: 33-45.
- [37] XIN H, WANG D, QI X, et al. Structural characteristics of coal functional groups using quantum chemistry for quantification of infrared spectra [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 118: 287-295.
- [38] LI W, ZHU Y. Structural characteristics of coal vitrinite during pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(6): 3645-3654.
- [39] DUTTAS, HARTKOPF-FRÖDER C, WITTE K, et al. Molecular characterization of fossil palynomorphs by transmission micro-FTIR spectroscopy: Implications for hydrocarbon source evaluation [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 115: 13-23.
- [40] SOLOMON R, HAMBLEN D G, CARANGELO R M, et al. General model of coal devolatilization [J]. *Energy & Fuels*, 1988, 2(4): 405-422.
- [41] LIU P, WANG L, ZHOU Y, et al. Effect of hydrothermal treatment on the structure and pyrolysis product distribution of Xiaolongtan lignite [J]. *Fuel*, 2016, 164: 110-118.
- [42] LIU P, ZHANG D, WANG L, et al. The structure and pyrolysis product distribution of lignite from different sedimentary environment [J]. *Applied Energy*, 2016, 163: 254-262.
- [43] MIURA K, MAE K, ASAOKA S, et al. A new coal flash pyrolysis method utilizing effective radical transfer from solvent to coal [J]. *Energy & Fuels*, 1991, 5(2): 340-346.
- [44] HAYASHI J, KAWAKAMI T, KUSAKABE K, et al. Physical and chemical modification of low-rank coals with alkyl chains and the roles of incorporated groups in pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 1993, 7(6): 1118-1122.
- [45] LI X, XUE Y, FENG J, et al. Co-pyrolysis of lignite and Shendong coal direct liquefaction residue [J]. *Fuel*, 2015, 144: 342-348.