



您可能感兴趣的文章、专题：

盘点《煤炭学报》2020 年热点论文

《煤炭学报》2021 年第 1 期

“新锐科学家”专题

“深部岩体力学与开采理论”专题

“煤加工与洁净化工技术”专题

“黄河流域矿区生态保护与可持续发展”专题

“煤矿热动力灾害防控技术与装备”专题

“煤矿快速智能掘进理论与技术”专题

“煤系天然气聚集理论与勘探开发技术”专题

“低品质煤浮选过程强化”专题

低阶煤显微组分含氧官能团的分布特征与差异

何 鑫^{1,3}, 王文峰^{2,3}, 章新喜⁴, 杨奕涛^{1,3}, 孙 浩⁴

(1. 中国矿业大学 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221008; 2. 新疆大学 地质与矿业工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830047; 3. 中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116; 4. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要:含氧官能团组成是决定低阶煤显微组分分选策略及分离效率的关键因素,同时对其在后续加工转化过程中的反应活性具有重要影响,因此探明低阶煤显微组分中含氧官能团的分布特征与差异尤为必要。结合元素分析、XPS、¹³C-NMR 与化学滴定法等分析手段,分别从表面和内部结构层面探究了神华(富镜质组)与准东(富惰质组)低阶煤中显微组分的含氧官能团分布特征与差异。研究结果如下:元素分析结果显示准东煤显微组分的 O 含量高于神华煤,2 种低阶煤镜质组的原子比 O/C 值均高于惰质组。但 XPS 测试中 2 显微组分的表面原子比 O/C 值十分接近,说明惰质组中含氧官能团相对集中在外表面,而镜质组的含氧基团则在外表面和内部孔隙的分布更加均匀。XPS 定量分析结果表明 C=O(羰基或 O—C—O)与 COOH 分别为镜质组与惰质组表面特有的含氧官能团,而—O—与—OH 分别为镜质组与惰质组表面主导型含氧基团。¹³C-NMR 测试结果显示,神华煤惰质组及准东煤显微组分中不同含氧官能团占比排序一致:芳香族含氧基团>羰基>COOH>脂肪族含氧基团,而神华煤镜质组中排序如下:芳香族含氧基团>脂肪族含氧基团>羰基>COOH。其中镜质组的 COOH 比例较低,而脂肪族含氧基团在惰质组中分布最少,甚至在准东煤惰质组中完全消失。化学滴定结果指出酸性含氧官能团更易富集在惰质组表面,不同酸性含氧基团的含量分布在具体显微组分类别中具有较大差异,其中准东煤惰质组具有突出的酚羟基含量。

关键词:低阶煤;显微组分;含氧官能团;XPS;¹³C-NMR

中图分类号:TQ530

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2021)09-2804-09

Distribution characteristics and differences of oxygen-containing functional groups in macerals of low rank coal

HE Xin^{1,3}, WANG Wenfeng^{2,3}, ZHANG Xinxi⁴, YANG Yitao^{1,3}, SUN Hao⁴

(1. Key Laboratory of Coalbed Methane Resource & Reservoir Formation Process, Ministry of Education, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China; 2. College of Geology and Mining Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, China; 3. School of Resources and Geosciences, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China; 4. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Composition of oxygen-containing functional groups is considered as a critical factor in determining the sorting strategy and separating efficiency of macerals in low rank coal, and a significant role in their subsequent processing and transforming as well, therefore it is particularly indispensable to ascertain the distribution characteristics and

收稿日期:2021-04-21 修回日期:2021-07-25 责任编辑:黄小雨 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.FX21.0695

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41972176,42002184,U1903207)

作者简介:何 鑫(1991—),女,安徽六安人,讲师,博士。E-mail:hexin_kd@126.com

通讯作者:王文峰(1970—),男,安徽合肥人,教授,博士。E-mail:wenfwang@vip.163.com

引用格式:何鑫,王文峰,章新喜,等.低阶煤显微组分含氧官能团的分布特征与差异[J].煤炭学报,2021,46(9):2804-2812.

HE Xin, WANG Wenfeng, ZHANG Xinxi, et al. Distribution characteristics and differences of oxygen-containing functional groups in macerals of low rank coal[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(9): 2804-2812.



移动阅读

differences of oxygen-containing functional groups in macerals of low rank coal. By using elemental analysis, XPS, ^{13}C -NMR and chemical titration in combination, the distribution characteristics and differences of oxygen-containing functional groups of macerals in Shenhua (vitrinite-rich) and Zhundong (inertinite-rich) low rank coal were investigated from surface and inner structure respectively. The research findings are as follows: the elemental analysis shows the oxygen content of macerals in Zhundong coal is higher than those in Shenhua coal, and the O/C atomic ratio of vitrinite are higher than inertinite in both coals. However, vitrinite and inertinite share a similar surface O/C ratio in XPS test, which indicates the oxygen-containing functional groups are mainly concentrated on the surface of inertinite while these groups are much well distributed inside and outside of vitrinite. $\text{C}=\text{O}$ (carbonyl or $\text{O}-\text{C}-\text{O}$) and COOH are the typical oxygen-containing group of vitrinite and inertinite respectively based on quantitative analysis of XPS, while the dominant oxygen-containing group in vitrinite and inertinite are $-\text{O}-$ and $-\text{OH}$ respectively. According to ^{13}C -NMR measurement, all macerals have the same proportion rank of oxygen-containing groups: aromatic oxygen-containing groups > carbonyl > COOH > aliphatic oxygen-containing groups except that aliphatic oxygen-containing groups in Shenhua vitrinite ranked up to second. There is a lower percentage of COOH in vitrinite whereas aliphatic oxygen-containing groups possess the least distribution in inertinite even disappeared in Zhundong inertinite. Results of chemical titration show that the acid oxygen-containing groups are more easily gathered on the surface of inertinite, and the distribution of acid oxygen-containing groups varies according to the type of coal and maceral, for instance, the inertinite in Zhundong has obviously high content of phenolic hydroxyl group.

Key words: low rank coal; maceral; oxygen-containing functional group; XPS; ^{13}C -NMR

我国丰富的煤炭储备决定了煤炭在未来较长时期内主导能源的地位,但国内煤炭资源结构中优质煤炭稀缺,褐煤、长焰煤、不黏煤、弱黏煤等低变质煤种占储备总量的40%以上^[1]。因此,实现低阶煤高效利用是当前我国能源产业发展的重要方向^[2]。低阶煤热值低、易自燃的特点使其直接燃烧的经济价值低且环境污染大;而其高反应活性特别适用于热解、气化、液化、分质利用等多种加工转化方式^[3]。近年来,低阶煤显微组分在热解、液化等加工过程中的反应活性差异引起了广泛关注,大量研究指出镜质组 and 惰质组分别为低阶煤液化的活性与惰性组分^[4-5],在热解过程中两组分的焦油产率、半焦收率及气体产率也都具有明显差距^[6-7]。因此,学者们尝试运用浮选、电选等多种手段进行显微组分分选,以期提高低阶煤转化利用效率。

低阶煤较低的变质程度决定了其表面具有丰富的含氧官能团,但其在不同有机显微组分表面的分布也有明显区别。在分选阶段,低阶煤显微组分中含氧官能团的差异不仅决定了其分离基础与分选效果,而在后期初、深加工过程中,又会通过影响显微组分表面性质如亲水性、表面电性等影响低阶煤转化效率^[8]。桂夏辉等^[9]在研究中对低阶煤表面含氧官能团亲水性强弱性排序如下: $\text{COOH} > \text{C}=\text{O} > \text{C}-\text{O}$,并根据煤中强亲水含氧官能团占比高低判断其可浮性。丰富的含氧基团在低阶煤表面形成一层致密的水化膜,严重阻碍低阶煤与捕收剂的结合及气泡矿化作

用^[10]。XING等^[11]指出低阶煤含氧官能团丰富是其难浮主要原因之一,使用传统的非极性烃类油作为捕收剂时浮选效果较差,而极性捕收剂可以与含氧官能团通过氢键作用结合,提高低阶煤浮选的选择性和回收率。段旭琴等^[12-13]在研究中发现当镜质组与惰质组润湿性差别降低时,两者浮选分离难度增加。HE等^[14-15]的研究结果显示神华煤惰质组表面更高的负电性含氧官能团($-\text{OH}$, COOH 等)含量决定其更易富集在正极极板上,而其特有的酚羟基极强的亲水性使其更易受到分选环境中的高湿度影响进而降低分离富集效率。因此,对低阶煤显微组分中含氧官能团种类与分布进行系统认知,是有效提高低阶煤分选与转化效率的重要前提。

笔者选择神华(镜质组质量分数相对较高)和准东(惰质组质量分数相对较高)低阶煤为研究对象,富集高纯度显微组分后通过元素分析、溶液化学滴定、XPS、 ^{13}C -NMR测试分别从显微组分表面与内部层面进行无干扰的基团定量分析,深入研究低阶煤中镜质组与惰质组含氧官能团的分布特征与差异,以为低阶煤高效分选与清洁转化利用提供借鉴。

1 实验材料与方法

1.1 样品准备及煤质分析

实验所用低阶煤样分别采自神华矿区大柳塔(SHR)与准东矿区五彩湾(ZDR)。大柳塔煤

样(长焰煤)是神华直接液化项目的入料煤,具有低灰低硫高挥发分的特征,是优质的高油转化率低阶煤。准东矿区五彩湾煤样(不黏煤)属于高碱煤,煤质特征为低灰低硫中高挥发分、反应活性佳,是煤气化、煤电项目的优质原料。本次实验采取手选逐步富集法以避免药剂及其他因素对显微组分的污染。首先分别选取镜煤和丝炭作为富集镜质组与惰质组的唯一宏观煤岩成分,再采用工具剖出煤块中的镜煤层和丝炭层作为镜质组和惰质组的初步富集物,最后将初步富集物破碎至 1 cm 以下再次进行除杂提纯获取最终的显微组分样品^[16];神华煤镜质组(SHV)、神华煤惰质组(SHI)、准东煤镜质组(ZDV)和准东煤惰质组(ZDI)。鉴定 4 组样品的煤岩组成并进行工业与元素分析。

1.2 X 射线光电子能谱(XPS)测试

XPS 测试采用 X 射线光电子能谱仪(型号:Thermo Fisher ESCALAB 250Xi)。主要技术指标如下:180°半球能量分析器,能量范围:0~5 000 eV;Al Kα 单色化 XPS,X 射线束斑面积在 900~200 μm 连续可调;快速平行成像,最佳空间分辨率优于 3 μm;分析室真空度:5.0×10⁻⁸ Pa;准备室真空度:7.0×10⁻⁷ Pa。将显微组分研磨至 45 μm 以下,取 50 mg 于室温 15~20 ℃、相对湿度<45%的环境下进行测量。

1.3 固态¹³C CP/MAS NMR 测试

固态¹³C CP/MAS NMR 测试在核磁共振仪(型号:Burker 400M)上完成。测试模式为:魔角旋转固体核磁 MAS(Magic Angle Spinning),MAS 自旋速率 10 kHz;回收时间:4 s;用于采集的脉冲程序:cp;预扫描延迟:6.5 μs;转子:4 mm。取<45 μm 样品粉末 50 mg 于室温 15~20 ℃、相对湿度<45%条件下完成测试。

1.4 酸性含氧官能团含量测试

实验采用 Boehm 滴定法,通过不同强度的碱中和样品表面酸性含氧官能团,根据碱溶液消耗量计算样品表面不同强度酸性含氧官能团含量。配置浓度为 0.05 mol/L 的 NaOH、Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 标准溶液,称取显微组分 3 g 置于 100 mL 锥形瓶中并加入上述一种标准碱液 25 mL,振荡 24 h 过滤后,在滤液中加入甲基红指示剂(1 g/L),用 0.05 mol/L 的盐酸标准溶液中和滤液中剩余的碱液,计算单位质量样品与各标准碱液反应的酸性官能团含量。

2 结果与讨论

2.1 煤质分析

2 种低阶煤及其显微组分的煤岩组成鉴定结果

见表 1,显微组分样品去矿物基后的富集纯度都达到了 85%以上,而且神华与准东原煤中壳质组质量分数均低于 2%,说明其均为低壳质组煤。神华煤及显微组分富集物的镜质体反射率高于准东煤,表明神华原煤具有更高的变质程度。

表 1 低阶煤显微组分煤岩组成
Table 1 Petrographic constituent of macerals in low rank coal

样品	煤岩组成(去矿物基)质量分数/%			镜质体反 射率/%
	镜质组	惰质组	壳质组	
SHR	57.75	40.65	1.60	0.53
SHV	94.39	4.30	1.31	0.57
SHI	8.50	90.16	1.34	0.51
ZDR	43.76	55.01	1.23	0.44
ZDV	90.07	8.38	1.55	0.48
ZDI	14.20	85.22	0.58	0.42

原煤与显微组分样品的煤质分析结果见表 2。工业分析中,神华原煤(SHR)和准东原煤(ZDR)都具有低灰分高挥发分的特征,是两者作为优质煤化工用煤的基础。ZDR 更高的挥发分值也与其较低的变质程度和镜质体反射率相吻合。从显微组分的角度分析,来源同一原煤中惰质组的水分和挥发分均低于镜质组,灰分则高于镜质组。元素分析显示 SHR 的 H 质量分数高出 ZDR 近 1%,原子比 H/C 值则高出 10%以上。通常煤中的氢元素会随着煤化程度的升高而呈下降趋势,SHR 在煤化程度略高的情况仍然具有高 H 质量分数,表明其是十分优质的富 H 煤种,这主要归因于其较高的镜质组质量分数。准东煤相对属于富 O 类型,其原煤、镜质组、惰质组的 O 质量分数以及原子比 O/C 值均高于神华原煤及其相应组分,这与其煤化程度密切相关。从显微组分的元素组成分析,可以发现同一低阶煤中镜质组的 H、O 质量分数以及 H/C、O/C 原子比值明显高于惰质组,而惰质组中的 C 质量分数更高。

2.2 显微组分 XPS 宽扫分析

显微组分的 XPS 宽扫结果见表 3。可以看出 C 和 O 是显微组分表面最主要的组成元素,两者之和占比 95%以上。分别根据元素分析和 XPS 宽扫结果计算显微组分的原子比 O/C 值进行比较,可以发现元素分析中来源同一原煤的镜质组的原子比 O/C 高于惰质组,而两组分根据 XPS 宽扫数据计算的原子比 O/C 比则相差无几。由于 XPS 是针对样品表面的分析手段而元素分析是对样品的整体性质进行评估,

据此推测:惰质组的含氧官能团集中分布在组分外表面,而镜质组中的含氧基团在外表面和孔隙内部分布地更为均匀。因此,在显微组分的加工转化过程中,

含氧官能团对惰质组的影响应大于镜质组。需指出,只有 SHV 的原子比 O/C 在 XPS 中呈现下降,说明样品本身含氧官能团相对多分布在内部。

表 2 低阶煤显微组分煤质分析
Table 2 Characterization of macerals in low rank coal

样品	工业分析/%				元素分析/%					原子比	
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{ad}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	$S_{t,d}$	H/C	O/C
SHR	6.91	7.58	35.71	56.75	76.46	4.50	17.95	0.77	0.24	0.71	0.17
SHV	8.30	1.93	40.16	29.80	75.84	4.77	18.22	0.94	0.23	0.76	0.18
SHI	6.77	4.66	29.82	64.52	79.55	4.09	15.38	0.75	0.28	0.62	0.14
ZDR	13.29	3.50	37.86	59.91	76.57	3.71	18.48	0.73	0.46	0.58	0.18
ZDV	12.35	2.44	42.96	55.55	74.30	4.49	20.27	0.72	0.24	0.72	0.20
ZDI	9.82	3.01	35.18	62.77	78.95	3.95	16.19	0.62	0.36	0.60	0.15

表 3 低阶煤显微组分 XPS 宽扫结果

Table 3 XPS wide scan results of macerals in low rank coal

样品	质量分数/%		原子比
	C	O	O/C
SHV	85.15	13.41	0.16
SHI	85.21	13.36	0.15
ZDV	81.55	16.97	0.21
ZDI	82.33	16.55	0.20

2.3 显微组分 XPS 窄扫分析

应用 XPS 获取显微组分的主要组成元素 C 和 O 窄扫数据,并采用软件 Casa XPS 对谱图进行分峰拟合,计算显微组分表面具体含氧官能团种类的相对含量。显微组分 C1s 与 O1s 谱图拟合结果分别如图 1,2 所示,各官能团结合能的归属如下,其中,图 1,2 中括号数字含义为不同种类碳原子占总碳原子的比例。

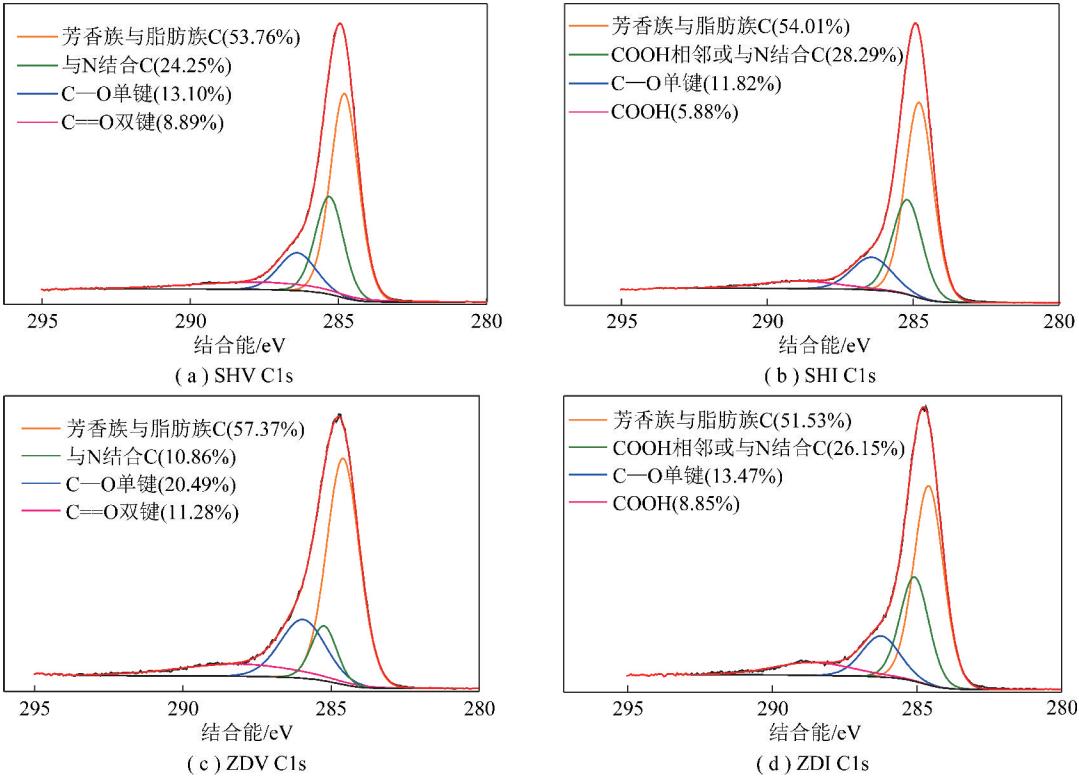


图 1 显微组分 C1s 谱图拟合结果

Fig. 1 C1s overlapping peak resolving of macerals

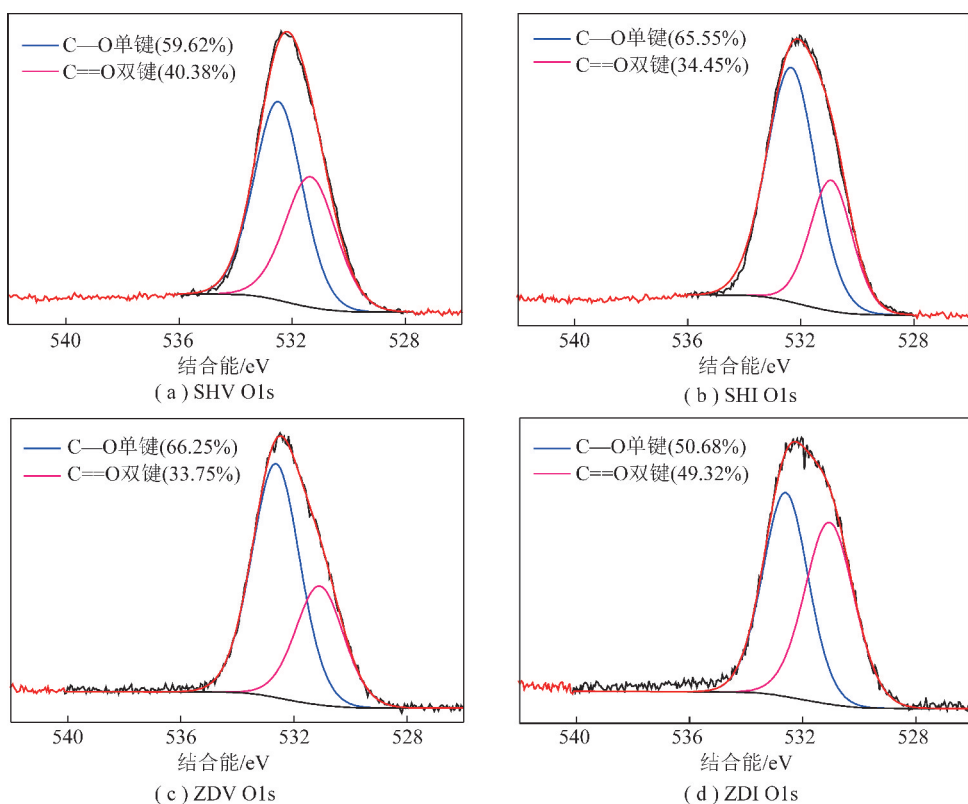


图 2 显微组分 O1s 谱图拟合结果

Fig. 2 O1s overlapping peak resolving of macerals

C1s 谱图中,煤表面的 C 元素一般可以划分为以下 5 种形态^[17]: 284.8 ± 0.1 , 285.3 ± 0.1 , 286.3 ± 0.1 , 287.5 ± 0.1 以及 289.0 ± 0.1 eV 处结合能峰分别对应芳香族和脂肪族 C—C/C—H,与羧基(COOH)相邻或与 N 结合的 C、C—O 单键(醇、酚或醚)、C=O 双键(羰基—C=O—或 O—C—O)及 COOH。O1s 谱图中,煤中 O 元素一般呈现 2 种形态^[18]:结合能 530.7 ± 0.7 eV 和 532.5 ± 0.5 eV 分别对应的 C=O 和 C—O。

根据 C1s 碳谱分析,不同显微组分包含的含氧官能团种类存在差异。镜质组(SHV, ZDV)与惰质组(SHI, ZDI)共有的含氧基团为 C—O 单键;而 C=O 双键和 COOH 则分别为镜质组和惰质组特有的含氧官能团。这里需指出,显微组分在 285.3 ± 0.1 eV 处结合能峰的归属情况因为 COOH 略有不同。由于在镜质组中未发现 COOH,此能峰只代表 N 结合 C;而在惰质组中则同时表示 N 结合 C 与 COOH 相邻 C。相同组分间的含氧基团构成情况虽然相似,但含量分布也存在差异。ZDV 中 C—O 单键与 C=O 双键总量达到 30%以上,高出 SHV 近 10%,与其元素分析与 XPS 宽扫中高 O 含量的测试结果符合。ZDI 与 SHI 相比,除 ZDI 具有略高的 COOH 含量外,两者基团构成和含量分布基本一致。

在 O1s 谱图中 4 组显微组分都呈现了相同的含氧基团分类:C—O 单键和 C=O 双键。无论在镜质组还是惰质组中,C—O 单键的比例都高于 C=O 双键。镜质组(SHV, ZDV)以及惰质组 SHI 中 C—O 与 C=O 比例与 C1s 谱图拟合结果相似,ZDI 中两者的比例却与 C 窄扫分析相差较大,C=O 的比例上升较快,与 C—O 几乎达到了 1:1。考虑到 O1s 谱图构成简单,准确度相对较低,推测 ZDI 样品中实际 COOH 比例应更接近其在 C1s 谱图中的数值。

2.4 基于显微组分 XPS 的含氧官能团定量分析

对于有机显微组分,表面含氧官能团的种类与含量分布基本决定了其表面性质。通过结合显微组分的 XPS 元素扫描结果与 C1s 谱,可以对其表面含氧官能团做定量分析。首先,为提高计算准确度去除显微组分中的无机氧含量。由于样品提取纯度较高,除 C, O 外其他元素含量基本低于检测值,只有 SHV 样品中包含 0.80% 的 Si,通常情况下认为 Si 在煤中的存在形式为 SiO_2 ^[12]。据此计算 SHV 在去除无机氧后的含氧总量为 11.81%。

通过处理 C1s 谱图可以直接获取 C=O 和 COOH 的相对含量,但 C—O 键中的醚键和羟基则需要结合 C, O 元素原子守恒计算得出^[19]。以 SHV 为例,计算流程为

C 原子守恒: $2\text{At}(\text{—O—}) + \text{At}(\text{—OH}) = 85.15\% \times 13.10\% = 11.15\%$
O 原子守恒: $\text{At}(\text{—OH}) + \text{At}(\text{—O—}) = 11.81\% \times 13.10\% / (13.10\% + 8.89\%) = 7.04\%$
解得: $\text{At}(\text{—O—}) = 4.11\%$, $\text{At}(\text{—OH}) = 2.93\%$

根据计算,显微组分表面含氧官能团的相对质量分数见表 4。神华煤显微组分的含氧官能团总量低于准东煤显微组分,与其元素分析与 XPS 宽扫中较低的 O 质量分数相符。从显微组分类型分析,同一原煤中镜质组表面含氧官能团总量要高于惰质组,且准东煤镜、惰组分间的差值明显高于神华煤镜、惰组分,但宽扫中 2 种组分的 O 质量分数与原子比 O/C 值数值相差无几。这是由于镜质组与惰质组表面不同含氧官能团的质量分数差异引起的: C=O 与 COOH 分别为镜质组与惰质组表面特有的含氧官能团。单个官能团中,COOH 中 O 原子质量分数是 C=O 的 2 倍,因此惰质组表面含氧官能团总量要低于镜质组,而 ZDI 由于其更高的 COOH 比例,与 ZDV 之间的总量差值更加显著。此外,—O—与—OH 分别为镜质组与惰质组表面主导型含氧基团,比较同一组分间的含氧官能团分布,ZDV 与 ZDI 的含氧基团总量都分别高出 SHV 与 SHI,但镜质组(SHV 与 ZHV)、惰质组(SHI 与 ZHI)中各类基团所占比例相似。

表 4 显微组分表面含氧官能团分布

Table 4 Distribution of oxygen-containing functional groups on maceral surface

种类	基团	质量分数/%			
		SHV	SHI	ZDV	ZDI
含氧官能团	—O—	4.11	1.15	5.77	1.10
	—OH	2.93	7.77	5.17	8.89
	C=O	7.57	—	9.20	—
	COOH	—	5.01	—	7.29
总量		14.61	13.93	20.14	17.28

2.5 显微组分¹³C-CP/MAS NMR 谱图的定性分析

图 3 为显微组分¹³C-NMR 谱图,图 3 中, δ 为化学位移。煤的¹³C-NMR 谱图主要由 3 个区域组成: $\delta=0\sim90\times10^{-6}$ 的脂肪族 C 结构, $\delta=100\times10^{-6}\sim165\times10^{-6}$ 的芳香族 C 结构, $\delta=165\times10^{-6}\sim220\times10^{-6}$ 的 C=O 结构, $\delta=90\times10^{-6}\sim100\times10^{-6}$ 为空白区域,是脂肪族 C 结构与芳香族 C 结构的分界^[20]。4 组显微组分样品均呈现最显著的芳香族 C 结构区域峰,说明都具有一定的芳香化程度。而 SHV 和 SHI 的芳香 C 峰强度分别高于 ZDV 和 ZDI,与神华煤相对较高的

变质程度相符合;同时,SHV 的脂肪族 C 结构区域峰强度与 ZDV 相差无几,而 SHI 的脂肪族 C 结构区域峰强度高于 ZDI,说明 SHI 相对具有更高的脂肪族 C 含量。

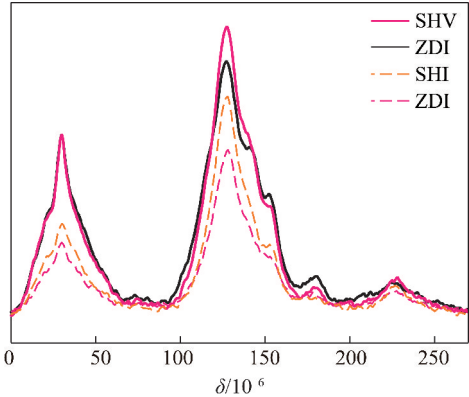


图 3 低阶煤显微组分的¹³C-NMR 谱图
Fig. 3 ¹³C-NMR spectra of macerals in low rank coal

2.6 基于¹³C-CP/MAS NMR 的显微组分含氧官能团定量分析

表 5 为¹³C-NMR 谱图中化学位移的煤中碳结构归属^[21-22],为了精准分析显微组分中含氧官能团的种类和含量,采用 Peakfit 与 Origin8.5 软件对样品¹³C-NMR 谱图进行分峰拟合,结果如图 4 所示。表 6 为基于分峰数据计算得出的显微组分含氧官能团信息。

表 5 ¹³C-NMR 谱图化学位移的煤中碳结构归属

Table 5 Carbon structure assignments of chemical shifts in ¹³C-NMR for coal

化学位移/ 10^{-6}	基团	碳归属
16	R—CH ₃	脂甲基
20	Ar—CH ₃	芳环甲基
23	CH ₃ —CH ₂	脂肪长链中第 1 个亚甲基
33	CH ₂	脂肪长链中第 2 个或后续的亚甲基
36~50	C, CH	脂肪长链中的季碳、次甲基
50~60	O—CH ₃ , O—CH ₂	连接氧的脂肪族 甲基与亚甲基
60~70	O—CH	连接氧的脂肪族次甲基
75~90	R—O—R	氧接脂肪链
100~129	Ar—H	质子化芳碳
129~137	Bridgehead	环间桥接芳碳
137~147	Ar—C	烷基取代芳碳
148~165	Ar—O	氧取代芳碳
165~190	COOH	羧基碳
190~220	C=O	羰基碳

根据表 6 首先分析同一煤样中显微组分含氧官能团的分布差异。SHV 和 SHI 中最多的含氧官能团都集中在芳香族内,不同的是 SHV 中也含有较多的

脂肪族含氧官能团,其次为羰基、COOH;SHI 中的羰基和 COOH 比例则均高于脂肪族含氧基团,尤其是 COOH,所占比例接近 SHV 的 2 倍。ZDV 与 ZDI 中含氧官能团的分布规律一致,所占比例由高到低分别为

芳香族、羰基、COOH 和脂肪族。综上分析,SHV 具有突出的脂肪族含氧基团比例,而 SHI、ZDV 与 ZDI 中含氧官能团分布规律相同:芳香族含氧基团>羰基>COOH>脂肪族含氧基团。

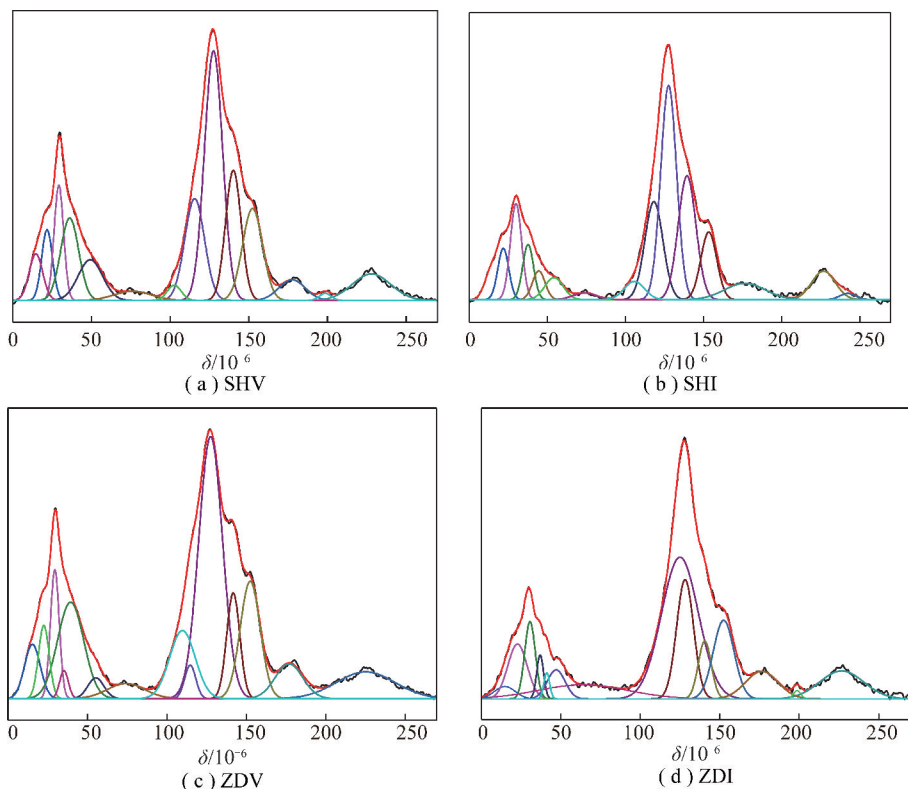


图 4 显微组分¹³C-NMR 谱图分峰拟合结果

Fig. 4 Peak fitting of ¹³C-NMR spectra of macerals in low rank coal

表 6 基于¹³C-NMR 测试的显微组分中含氧官能团分布

Table 6 Distribution of oxygen-containing functional groups in maceral based on ¹³C-NMR test

含氧官能团	质量分数/%			
	SHV	SHI	ZDV	ZDI
连接氧的脂肪族甲基与亚甲基	5.64	2.94	1.58	0
氧接脂肪链	1.97	1.17	2.70	0
氧取代芳碳	10.42	7.76	11.10	10.05
羰基占测试出碳结构	3.12	4.80	4.57	5.53
羰基占测试出碳结构	6.29	5.56	7.44	7.99
含氧脂肪碳总量	7.61	4.11	4.28	0
含氧芳碳总量	10.42	7.76	11.10	10.05
含氧官能团总量	27.44	22.23	27.39	23.57
脂肪族含氧官能团	27.72	18.50	15.61	0
芳香族含氧官能团	37.98	34.88	40.54	42.63
羧基占含氧官能团	11.36	21.59	16.69	23.47
羰基占含氧官能团	22.93	25.03	27.16	33.90

从相同组分的含氧官能团分布特征来比较,SHV 与 ZDV 中含氧官能团总量十分相近,与 XPS 测试结果不同,这是因为 XPS 只观测了样品表面,

而¹³C-NMR 测试则包含样品内部结构,所得数据更加全面。两者中芳香族含氧官能团的比例都为最高,接近 40%,但 SHV 中脂肪族含氧基团比例也达到了近 30%,而 ZDV 中是羰基比例达到了近 30%,COOH 在两镜质组中的比例都相对很低。值得指出的是,SHV 的脂肪族含氧基团量明显高于 ZDV,主要是由于 SHV 中具有较多的连接氧的脂肪族甲基与亚甲基(O—CH₃, O—CH₂),其中甲氧基(O—CH₃)一般被认为仅存在于泥炭和软褐煤中,随煤化程度增加消失的速度甚至高于羧基,在老年褐煤中已基本不存在^[22]。而神华原煤和准东原煤分别属于长焰煤和不黏煤,笔者据此推测:甲氧基的存在有可能更多与煤的活性程度有关,如果煤阶偏低,反应活性优良,甲氧基仍可能出现在非褐煤的低阶烟煤中。

ZDI 的含氧官能团总量略微高于 SHI,与镜质组类似,两惰质组中均为芳香族含氧官能团所占比例最高。不同的是,SHI 中剩余的含氧基团相对较为均匀地分布在羰基、COOH 和脂肪族中,而 ZDI 中除去近 40%的芳香族含氧官能团,其余基团依次分布在羰基和 COOH 中,完全无脂肪族含氧官能团的存在,这与

两镜质组具有一定甚至较高脂肪族含氧基团含量的情况相反。SHI 中也包含一部分 $\text{O}-\text{CH}_3$ 与 $\text{O}-\text{CH}_2$, 而 ZDI 中此类官能团含量则为 0, 说明甲氧基不仅可能出现在低阶烟煤中, 其含量分布还会因为煤种及煤岩组分类别存在差异。总结相同组分的含氧官能团分布特征可以发现, 无论镜质组或惰质组, 芳香族都是显微组分中最主要的含氧基团分布区域。但在镜质组中, COOH 所占比例相对较低, 而脂肪族含氧官能团在惰质组中分布最少, 甚至完全消失。

2.7 基于化学滴定法的显微组分酸性含氧官能团定量分析

根据化学滴定实验结果计算显微组分表面酸性含氧官能团含量见表 7。此次实验中测试的酸性含氧官能团包括 COOH 、内酯基和酚羟基。准东煤显微组分的酸性含氧官能团总量明显高于神华煤显微组分, 与元素分析、XPS 及 ^{13}C -NMR 测试结果一致。从显微组分类型分析, 两低阶煤惰质组中不同酸性含量官能团的含量及总量均高于镜质组, 说明低阶煤中酸性含氧官能团相对集中在惰质组表面。从酸性含氧基团种类分析, 各官能团在不同煤种及显微组分中的分布均存在差异。3 种酸性含氧基团在 ZDV 与 ZDI 中的含量占比基本相同: 酚羟基>内酯基 $\approx$ 羧基; 而 3 者在 SHV 和 SHI 中的比例却不尽相同, 分别为: 内酯基>羧基>酚羟基, 内酯基 $\approx$ 羧基>酚羟基。综上分析, 可以得出惰质组为低阶煤中酸性含氧官能团更加富集的显微组分类型, 且酚羟基在 ZDI 表面酸性含氧基团中所占比例十分突出。

表 7 基于化学滴定的显微组分中酸性含氧官能团含量
Table 7 Contents of acid oxygen-containing functional groups in maceral based on chemical titration

酸性含氧 官能团	质量摩尔浓度/(mmol·g ⁻¹)			
	SHV	SHI	ZDV	ZDI
羧基	0.030	0.052	0.038	0.061
内酯基	0.043	0.054	0.046	0.064
酚羟基	0.012	0.035	0.049	0.098
总量	0.085	0.141	0.133	0.223

3 结 论

(1) 元素分析中, 两低阶煤的总体 O 含量均偏高, 准东煤显微组分的 O 含量高于神华煤, 两低阶煤中镜质组的 O/C 原子比值均高于惰质组。

(2) 针对显微组分表面的 XPS 测试结果显示: 低阶煤中镜质组与惰质组表面 O/C 原子比值相差无几, 结合元素分析结果, 表明惰质组中的含氧官能团

更集中在外表面, 而镜质组中含氧基团分布内外相对均匀; $-\text{C}-\text{O}$ (羰基或 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$) 与 COOH 分别为镜质组与惰质组表面特有的含氧官能团, 而 $-\text{O}-$ 与 $-\text{OH}$ 分别为镜质组与惰质组表面主导型含氧基团。由于 COOH 比其它官能团的 O 原子含量高 1 倍, 因此惰质组表面含氧官能团总量要低于镜质组。

(3) ^{13}C -NMR 分析中, 显微组分内的含氧官能团主要分为 4 类: 羰基、 COOH 、芳香族和脂肪族含氧官能团。4 组显微组分中均为芳香族含氧基团所占比例最高。除 SHV 的脂肪族含氧官能团占比仅次于芳香族外, 其余 3 种显微组分内含氧基团的占比顺序一致: 芳香族>羰基> COOH >脂肪族。SHV 含有较多的 $\text{O}-\text{CH}_3$, $\text{O}-\text{CH}_2$, 包括一般被认为仅存在于泥炭和软褐煤中的甲氧基。总体来说, COOH 在镜质组中比例较低, 而脂肪族含氧官能团则在惰质组中分布最少, 甚至在 ZDI 中完全消失。

(4) 化学滴定结果显示, 显微组分表面酸性含氧官能团相对更集中在惰质组而非镜质组中, 不同酸性含氧基团在不同煤种和显微组分中所占比例不尽相同, ZDI 表面具有很高的酚羟基比例。

参考文献 (References):

[1] 桂夏辉, 邢耀文, 王波, 等. 煤泥浮选过程强化之一——国内外研究现状[J]. 选煤技术, 2017(1): 93-107.
GUI Xiahui, XING Yaowen, WANG Bo, et al. Fine coal flotation process intensification; Part 1-A general overview of the state-of-the-art of the related research work conducted both within and abroad [J]. Coal Preparation Technology, 2017(1): 93-107.

[2] 霍鹏举. 低阶煤的分质利用技术现状及发展前景[J]. 应用化工, 2018, 47(10): 2287-2291.
HUO Pengju. Development and prospect of low-rank coal staged utilization technology [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(10): 2287-2291.

[3] 李文英, 李旺, 冯杰. 褐煤直接液化过程中存在的问题与思考[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 414-423.
LI Wenying, LI Wang, FENG Jie. An overview on issues for lignite direct liquefaction [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 414-423.

[4] 夏筱红, 秦勇, 凌开成, 等. 煤中显微组分液化反应性研究进展[J]. 煤炭转化, 2017, 30(1): 73-77.
XIA Xiaohong, QIN Yong, LING Kaicheng, et al. Advances on study of liquefying activity from coal macerals [J]. Coal Conversion, 2017, 30(1): 73-77.

[5] 陈洪博, 郭治. 神东煤不同显微组分加氢液化性能及转化规律[J]. 煤炭转化, 2006, 29(4): 9-11.
CHEN Hongbo, GUO Zhi. Study on Hydroliquefaction behaviour and rules of Shendong coal macerals [J]. Coal Conversion, 2006, 29(4): 9-11.

[6] MO H J, HUANG W L, MACHNIKOWSKA H. Generation and ex-

- pulsion of petroleum from coal macerals visualized in-situ during DAC pyrolysis [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73(2):167-184.
- [7] 史航,靳立军,魏宝勇,等. 大柳塔煤及显微组分在不同气氛下的热解行为[J]. 煤炭学报, 2019, 44(1):316-322.
SHI Hang, JIN Lijun, WEI Baoyong, et al. Pyrolysis behavior of Daliuta coal and its macerals under different atmospheres[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(1):316-322.
- [8] 高志芳,张更,郑明东,等. 低阶煤显微组分对混煤热解过程含氧官能团析出及转移规律的影响[J]. 过程工程学报, 2014, 14(6):984-988.
GAO Zhifang, ZHANG Geng, ZHENG Mingdong, et al. Effects of low-rank coal macerals on evolution of oxygen functional groups in pyrolysis of mixed coals[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, 14(6):984-988.
- [9] 桂夏辉,邢耀文,王英伟,等. 煤泥浮选过程强化之四——易浮难选煤泥浮选过程特征篇[J]. 选煤技术, 2017(4):92-97.
GUI Xiahui, XING Yaowen, WANG Yingwei, et al. Fine coal flotation process intensification: Part4-Characteristics of easily floatable hard-to-separate fine coal flotation process[J]. Coal Preparation Technology, 2017(4):92-97.
- [10] 郑茜,何琦,丁世豪,等. 基于紫外活化的柴油强化低阶煤浮选动力学[J]. 煤炭学报, 2020, 45(S2):1003-1011.
ZHENG Xi, HE Qi, DING Shihao, et al. Kinetics of low-rank coal enhanced flotation with diesel oil based on ultraviolet activation[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(S2):1003-1011.
- [11] XING Y W, GUI X H, CAO Y J, et al. Effect of compound collector and blending frother on froth stability and flotation performance of oxidized coal[J]. Powder Technology, 2017, 305:166-173.
- [12] 段旭琴,王祖讷,孙春宝. 神府煤显微组分表面性质研究[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(5):630-635.
DUAN Xuqin, WANG Zune, SUN Chunbao. Surface properties of macerals from Shenfu coal [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(5):630-635.
- [13] 段旭琴,杨慧芬,王祖讷. 低变质烟煤有机显微煤岩组分的润湿性[J]. 煤炭学报, 2009, 34(2):243-246.
DUAN Xuqin, YANG Huifen, WANG Zune. Wettability of macerals from low rank bituminous[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(2):243-246.
- [14] HE X, ZHANG X X, YANG J, et al. Complementary analyses of infrared transmission and diffuse reflection spectra of macerals in low-rank coal and application in triboelectrostatic enrichment of active maceral[J]. Fuel, 2017, 192(3):93-101.
- [15] HE X, SUN H, ZHAO B, et al. Tribocharging of macerals with various materials: Role of surface oxygen-containing groups and potential difference of macerals[J]. Fuel, 2018, 233:759-768.
- [16] 何鑫. 低阶煤显微组分摩擦荷电机理及电选分离研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2019:23.
HE Xin. Study on the tribocharging mechanism and separation of macerals in low-rank coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019:23.
- [17] KELEMEN S R, AFEWORKI M, GORBATY M L, et al. Characterization of organically bound oxygen forms in lignites, peats, and pyrolyzed peats by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and solid-state ^{13}C NMR methods [J]. Energy & Fuels, 2002, 16(6):1450-1462.
- [18] PIETRZAK R, GRZYBEK T, WACHOWSKA H. XPS study of pyrite-free coals subjected to different oxidizing agents [J]. Fuel, 2007, 86(16):2616-2624.
- [19] XIA W C, YANG J G, LIANG C. Investigation of changes in surface properties of bituminous coal during natural weathering processes by XPS and SEM [J]. Applied Surface Science, 2014, 293(2):293-298.
- [20] 彭立才,韩德馨,邵文斌,等. 柴达木盆地北缘侏罗系烃源岩干酪根 ^{13}C 核磁共振研究[J]. 石油学报, 2002, 23(2):34-37.
PENG Licai, HAN Dexin, SHAO Wenbin, et al. ^{13}C -NMR research on the kerogens of Jurassic hydrocarbon source rock in the northern edge, Qaidam Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 23(2):34-37.
- [21] TREWHELLA M J, POPLETT I, GRINT A. Structure of Green River oil shale kerogen: Determination using solid state ^{13}C -NMR spectroscopy [J]. Fuel, 1986, 65(4):541-546.
- [22] 张莉. 五牧场 11 号煤结构模型构建及其超分子特征[D]. 太原:太原理工大学, 2013:17.
ZHANG Li. Molecular structure model building and supermolecule characteristic of Wumuchang No. 11 coal [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013:17.