

文章编号: 1000-1964(2007)05-0630-06

神府煤显微组分表面性质研究

段旭琴^{1,2}, 王祖讷², 孙春宝¹

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国矿业大学 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了考察煤显微组分的可浮性, 对神府煤镜质组和惰质组进行了元素分析、工业分析、光电子能谱分析(XPS)、润湿热和表面电性测定。结果表明, 镜质组和惰质组的表面化学组成和结构相似, 物理化学性质相近, 不同显微组分表面同时存在亲水性基团和疏水性基团。含氧官能团对所研究显微组分表面润湿性的影响显著。镜质组表面极性含氧官能团中氧碳质量比为 0.135, 其中羟基中的为 0.090; 惰质组表面极性含氧基团中的为氧碳质量比 0.112, 羟基中的为 0.061。与以往的报道不同, 实验惰质组表面疏水性较好, 二次去离子水中放热 9.639 J/g; 镜质组相对亲水, 二次去离子水中放热 21.306 J/g。在较广的 pH 值范围内, 煤显微组分表面荷负电, 惰质组和镜质组 ξ -电位差别不大, 零电点的 pH 值分别为 2.80 和 3.40。

关键词: 煤; 显微组分; XPS; 润湿性; 表面电性

中图分类号: TD 923 **文献标识码:** A

Surface Properties of Macerals from Shenfu Coal

DUAN Xu-qin^{1,2}, WANG Zu-ne², SUN Chun-bao¹

(1. School of Civil & Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Chemistry & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: To investigate the floatability of macerals of the Shenfu coal, the proximate analysis, ultimate analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), wetting heat and surface potential properties of vitrinite and inertinite samples were measured. The results show that the chemical composition, structure and the physicochemical property of vitrinite and inertinite are similar. The hydrophobic and hydrophilic groups co-exist in these maceral samples, and the oxygen containing functional groups influence the wetting property of maceral significantly. The oxygen-carbon mass ratio of polar oxygen containing functional group in vitrinite is 0.135, within which 0.090 is from the hydroxyl, and those of inertinite are 0.112 and 0.061 respectively. Therefore, the vitrinite shows less hydrophobicity, which is in contrast to some information given in published papers. The wetting heat of inertinite in double de-ionized water is 9.639 J/g, and that of vitrinite is 21.306 J/g. Both vitrinite and inertinite carry negative charges on their surfaces in a wider range of pH values. The ξ -potentials of inertinite and vitrinite have little difference, and the pH values of their zero-potential points are 2.80 and 3.40.

Key words: coal; maceral; XPS; wetting property; surface potential

收稿日期: 2007-0-16

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目(90210014)

作者简介: 段旭琴(1971-), 女, 山西省长治市人, 讲师, 工学博士, 从事洁净煤技术方面的研究。

E-mail: dxq918@ces.ustb.edu.cn Tel: 010-62311486

煤是由有机母体和矿物质、水分组成的复杂混合物. 煤中的有机组分有 20 多种, 通常分为镜质组、惰质组和壳质组. 有机显微组分结构上的差异, 表现为物理性质和化学反应性的不同. 镜质组和壳质组化学反应活性高, 是煤转化中的活性组分, 惰质组化学反应性差, 是煤转化中的惰性组分. 对神木煤热解行为的研究认为, 镜质组芳香度较低, 脂肪族侧链较多, 从而热解反应性好^[1-2]. 惰质组含量高的煤, 其黏结性^[3]、液化^[4]、燃烧^[5]等加工利用性能较差. 另一方面, 由于孔隙发达, 惰质组却是极好的制备活性炭和碳产品的原料^[6].

传统选煤只是脱除煤中的矿物质, 实现脱灰、降硫的目的, 是煤的初级加工. 煤分离^[7]为不同的有机组分, 分级利用, 是煤的精加工, 可以大大提高煤的利用效率, 将煤的利用提高到分子级水平. 但是, 受技术水平及生产成本的限制, 煤岩组分的分离, 目前仍处于实验室研究阶段. 煤岩组分在不同密度级中分布规律的初步研究表明, 现有技术经济条件下, 重选方法很难实现煤岩组分的工业分离. 浮选是细粒分选的有效方法, 有机煤岩组分实现单体解离的磨矿细度又很低, 因此, 浮选应用于煤岩组分的工业分离将是一种有前景的途径.

煤的表面化学组成、表面润湿性和表面电性等表面性质与煤的可浮性密切相关, 通过研究煤岩组分表面性质的差异, 可以为浮选法分离煤岩组分提供重要的理论依据.

1 样品制备

1.1 煤样选择

实验以神府煤田的煤作为研究对象. 神府煤田已探明地质储量 2.236×10^{11} t, 煤层埋藏浅, 煤质好, 是我国最大的动力煤基地和重要的液化用煤基地. 从形成时代看, 神府煤以侏罗纪储量最大. 受沉积环境的影响, 各煤层主要形成于覆水较浅、水流较畅、经常暴露的泥炭沼泽中, 泥炭在堆积过程中受到了较强的氧化作用, 凝胶化作用弱, 丝炭化作用强, 各煤层中均含大量的惰质组分. 经取样分析, 实验原煤含惰质组 27%, 镜质组 65%, 壳质组含量仅 2%, 矿物质含量 6%. 惰质组含量较高, 直接影响这些煤的液化、气化及焦化特性.

原煤为低变质烟煤, 具有低灰、低硫、低磷的特点, 是一种相对清洁的环保煤. 煤中的硫主要以无机黄铁矿硫为主. 较高的惰质组分含量, 使得神府煤碳元素含量偏高而氢元素含量偏低; 氧含量较高是神府煤的另一特点. 由于煤灰中 CaO 和 SiO₂ 含

量较高, 容易形成熔点较低的硅酸盐; 较高的氧化铁含量也有降低煤灰熔融性的作用, 因此, 神府煤灰熔融性普遍较低.

实验原煤的工业分析、元素分析及煤灰成分分析结果见表 1~2.

表 1 原煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of parent coal										%
工业分析					元素分析					
<i>M</i> _{ad}	<i>A</i> _d	<i>V</i> _{daf}	<i>FC</i> _d		<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i> _{diff}	<i>N</i>	<i>S</i>	
9.19	5.13	36.08	57.13		80.88	4.82	12.77	1.11	0.42	

表 2 原煤的灰成分分析

Table 2 Ash analysis of parent coal					WB / %
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	
45.53	13.34	7.31	0.71	18.88	
MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	
2.14	5.47	0.51	0.91	0.24	

1.2 煤岩样品的制备

由于神府煤中壳质组含量很少, 本研究主要针对镜质组和惰质组进行.

宏观煤岩组分的形态、光泽、脆度、硬度等物理特性不同, 作者用手选结合筛分的方法制备了煤岩样品^[8]. 样品制备中没有使用化学药剂, 避免了药剂对煤岩表面性质的影响. 显微组分识别按 GB15588-1995 进行, 用数点法统计了样品中显微煤岩组分的体积百分含量, 结果见表 3. 镜煤中含 94.1% 的镜质组, 丝炭中含 95.8% 的惰质组, 分别作为镜质组和惰质组样品, 可以满足分析测试的要求. 样品中矿物质含量极低, 可以减少表面分析时, 矿物质的影响.

表 3 煤岩样品的显微煤岩组成

Table 3 Petrographic analysis of hand-picked vitrian and fusian							%
样品	镜质组	半镜质组	惰质组	壳质组	矿物质	合计	
镜煤	93.3	0.8	4.10	1.4	0.4	100	
丝炭	3.8	0.4	95.8	0	0	100	

2 分析测试

为了分析煤岩组分的表面性质, 对镜质组和惰质组样品分别进行了元素分析、工业分析、结构参数计算、XPS 分析; 同时测定了煤岩组分的表面润湿性及表面电性等界面性质.

由于各因素对煤表面亲(疏)水性的影响缺乏定量判据, 我们只是通过不同因素相对数量的多少对有机煤岩组分的表面亲(疏)水性进行了定性分析.

2.1 元素分析和工业分析

煤岩组分工业分析、元素分析结果见表 4. 计算得到的煤岩结构参数列于表 5 中. 与煤的表面相似,煤岩有机显微组分的表面也是不均匀的,有可

浮的和不可浮的成分,煤岩表面的可浮性就是由这 2 类成分的平均值来决定的. 有机煤岩的元素组成情况及水分、灰分含量可以大致显示出煤岩显微组分的性质.

表 4 煤岩组分的工业分析和元素分析
Table 4 Proximate and ultimate analysis of macerals

煤样	工业分析/ %				元素分析/ %				
	M_{ad}^*	A_d^*	V_{daf}^*	FC_d	C **	H **	O_{diff}^*	N *	S *
镜质组	11. 18 *	1. 69	39. 96	59. 03	76. 85	5. 13 **	16. 28 *	1. 22 *	0. 52
惰质组	7. 68	5. 32 *	24. 52	71. 46	85. 82 **	3. 70	9. 36	0. 53	0. 59 *

注: * 表示亲水性因素; ** 表示疏水性因素.

表 5 煤岩组分的结构参数
Table 5 Constructional parameters of macerals

样 品	m_H/m_C^{**}	m_O/m_C^*	m_N/m_C^*	缩和环数 R	缩合度指数 /	芳香度 f_a^{**}
镜质组	0. 801 **	0. 159 *	0. 014 *	2. 42	0. 443	0. 756
惰质组	0. 517	0. 082	0. 005	3. 26	0. 632	0. 851 **

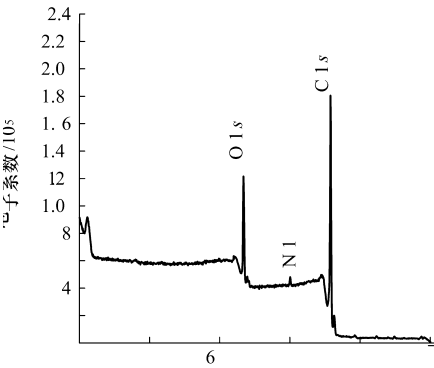
注: * 表示亲水性因素; ** 表示疏水性因素.

内在水分 (M_{ad}) 表示吸附于颗粒孔隙中的水量;灰分物质多为氧化物,亲水性强. 因此,水分和灰分大小直接反映了煤岩表面的亲水性. 镜质组内在水分较高,表示镜质组亲水性较强;惰质组灰分含量较高,使得惰质组亲水性增强. 较小的芳香度 f_a 及高的氧元素、氮元素含量使镜质组亲水性增强,而高的氢元素含量又会使镜质组亲水性减弱. 硫元素对镜质组和惰质组表面性质的影响较接近.

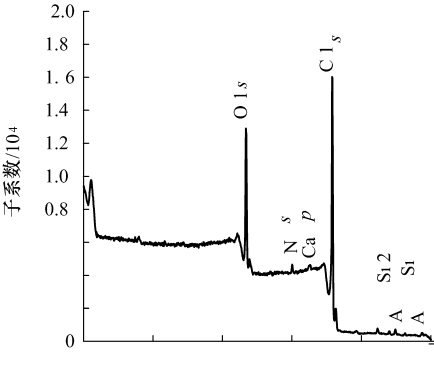
2.2 X射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱 (XPS) 是固体表面分析的

重要手段,具有绝对灵敏度高 (10^{-18} g) 的优点. 测试前,镜质组和惰质组样品磨细至粒度 0. 074 mm 以下,50 干燥箱中恒温干燥 1 h 后,于干燥器中冷却至室温. XPS 测定在 PHI-5300/ ESCA 光电子能谱仪上进行. 煤显微组分 XPS 全谱图见图 1,横坐标为电子结合能 (E),纵坐标为电子计数. 谱图以 C- H 化合物 C1 结合能 (285 eV) 进行了位移校正. 根据面积灵敏度因子计算得到了有机煤岩组分表面元素组成,见表 6.



a) 镜质组



b) 惰质组

图 1 煤岩样品 XPS 全谱图

Fig. 1 Extensive XPS spectra for coal macerals

表 6 镜质组和惰质组表面元素组成

类别	C	N	O	Al	Si	Ca
镜质组	83. 18	1. 30	15. 52	0	0	0
惰质组	77. 60	0. 93	18. 74	0. 80	1. 54	0. 39

镜质组表面组成主要有 C、O 和少量的 N 元素. 惰质组表面除了 C、O 和少量的 N 元素外,出现了 Ca 2p, Si 2p 和 Al 2p 的特征谱线,这与惰质组灰分含量较高的结论一致,说明惰质组中无机矿物浸染较多.

煤中的无机矿物多为金属氧化物. 为了考察煤岩组分表面的无机氧含量,假设煤中的 Si、Ca、Al 元素原子分别主要以 SiO_2 、 CaO 和 Al_2O_3 的形式存在,由样品表面 Si、Ca、Al 元素原子的浓度,根据 SiO_2 、 CaO 和 $AlO_{1.5}$ 的原子比,便可计算得到煤岩表面无机氧的含量. 由于样品中 S 元素的含量很少,未测得 S 元素原子的特征谱,所以没有考虑无机硫化物氧的存在. 根据 XPS O1s 强度确定的表面氧原子的量减去无机氧后的结果即为有机氧的含量,见表 7.

表 7 镜质组和惰质组表面氧元素组成

Table 7 Surface oxygen concentrations on macerals %

样 品	总氧量	无机氧量			有机氧量
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	
镜质组	15.52	0	0	0	15.52
惰质组	18.74	3.08	0.39	1.2	14.07

有机氧原子作为煤中最重要的杂原子,含氧官能团的类型和相对含量是表征煤表面疏水性程度最重要的化学信息.虽然我们也进行了氧原子高频扫描,但由于煤中 C,N,S 以及无机矿物元素都与

氧的存在有关,加之制样过程中环境的影响,O1s 原子谱峰并不能正确反映煤中 C,O 原子的结合方式,实验得到的 O1s 谱,仅用于表面氧原子的定量.但是,煤中有机氧的存在形式与碳原子是密切相关的,因此,通过 C 元素原子的化学环境,可以了解与其相邻的 O 原子的状态.因此,我们对镜质组和惰质组的 C1s 谱图进行了高斯-罗伦兹拟合^[9],分峰数据见表 8,分峰结果见图 2.

表 8 样品的 XPS 碳量分析

Table 8 XPS carbon content Data for macerals

序号	电子结合能/ eV	官能团归属	半峰宽	高斯-罗伦兹比/ %	官能团含量/ %	
					镜质组	惰质组
1	290.50	COO -	3.0	60	5.48	6.78
2	288.53	C = O	2.0	60	3.38	5.18
3	286.60	C - O , C - OH , C - O - C	2.0	60	13.57	12.21
4	285	C - C , C - H	1.8	60	77.57	75.83

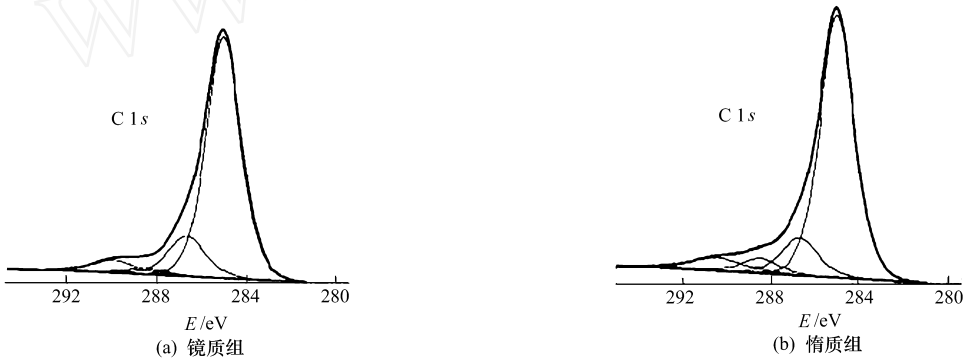


图 2 煤岩组分的 C 1s XPS 谱图

Fig.2 XPS (C 1s) spectra for Macerals showing synthesized components

从 XPS 谱可以看出,同一煤镜质组和惰质组的碳量谱峰非常相象,说明 C 原子的存在状态基本相同,只是各基团的多少不同.

煤中不同 C - O 基团中氧对碳的影响是不同的,羧基(O - C = O)、羟基(- OH)中的氧与一个 C 原子相连,仅影响一个碳原子的化学状态;醚键(- O -)的氧与 2 个 C 原子相连,一个醚键氧会影响 2 个碳原子的化学状态.

290.50 eV 羧基和 288.53 eV 羰基 C 的状态比较单一,羧酸氧和羰基氧的原子含量直接从 C 的分峰结果中计算得到.而包括羟基和醚键在内的

C - O 单键同时也在 286.6 eV 出峰,很难将他们分开.如果 286.6 eV 处的 C,O 单键只考虑醚键和羟基,那么此处的氧原子数为一个羟基氧和一个醚键氧的和,其大小等于有机氧减去羧基氧和羰基氧的量.同时由碳原子的浓度计算得到的单键形式(C - O)的 C 浓度则为一个羟基碳和 2 个醚键碳的和.解这 2 个方程,我们便可得到羟基氧原子浓度和醚键氧原子浓度.用这种方法计算得到的煤岩表面含氧官能团的分布见表 9,表中数据为各基团对碳的相对含量.

表 9 煤岩组分表面有机含氧官能团的分布

Table 9 Ditrubution of organic oxygen contained functional group

样品	有机氧	- O - **	- OH *	O - C = O *	C = O **	极性基 * (O - C = O , - OH)
镜质组	18.66	2.28	9.00 *	4.56	2.82	13.56 *
惰质组	18.13	3.04 **	6.12	5.09 *	3.88 **	11.21

注: * 表示亲水性因素; ** 表示疏水性因素.

有机含氧基团中,羧基被认为是对煤表面润湿性影响最大的基团^[10-11];其次是羟基;醚键和羰基

从化学结构来看极性很小,对煤的亲水性影响不大.镜质组和惰质组表面含氧基团数量不同,从而

表现出不同的疏水性。

2.3 煤岩组分疏水性分析

从上面的实验数据可以看出,镜质组和惰质组表面亲水性和疏水性因子同时存在,只是各影响因子的相对数量不同。

XPS 分析得到的有机含氧基团数量大小体现了氧、碳元素含量对疏水性的影响;无机氧的多少体现了灰分的影响;氢元素不仅与芳香氢、脂肪氢含量有关,还与羟基的多少有关,芳香度的大小与芳香氢的多少又直接相关。

从分析数据可以看出,不同煤岩组分性质中差别较大的有:羟基、氢元素、内在水分含量和灰分含量。由于氢含量较高(主要为脂肪族侧链影响)、灰分含量较低,镜质组的表面疏水性增强;而惰质组较高的芳香度、较少的羟基和内在水分含量,又使惰质组的表面疏水性更高。由于各种因素交互影响,镜质组和惰质组的表面物理化学性质是比较接近的,分选难度特别大。综合来看,实验镜质组和惰质组的灰分含量均较低,镜质组中总极性基多于惰质组,惰质组表面疏水性会更高。这与以往认为,镜质组表面疏水性较好的研究结果不同^[6,12]。

2.4 煤岩组分的润湿热

润湿是一种常见的表面现象,润湿源于固体表面对液体分子的吸附作用,是固体表面上的气体被液体取代的过程。一切热力学自发过程均是自由能降低的过程,都伴随着能量的变化。实验证明,绝大多数矿物被水润湿时释放能量。在相同的实验条件下,测定不同煤岩组分在二次去离子水中的浸湿热 Q ,可以直接表征不同煤岩组分的亲疏水程度。

煤岩润湿热的测定在 Setaram C80D 型微量量热计中进行,实验用水为二次去离子水。镜质组润湿热测定值为 -21.306 J/g ,惰质组润湿热测定值为 -9.639 J/g 。润湿热为负值,表示润湿过程是个放热过程,也就是说润湿是自发进行的,可见,镜质组和惰质组都具有一定的亲水性。比较而言,惰质组的润湿热负值小,更疏水,镜质组更亲水。实验原煤变质程度较低,氧元素含量较高,致使含氧基团对表面疏水性影响显著,尤其是极性有机含氧官能团较高,是造成镜质组表面疏水性较差的主要原因。

2.5 煤岩表面的电性

颗粒表面的荷电状况,在很大程度上影响颗粒在水中的物理化学性质,研究煤岩组分相界面的电现象对认识其浮选行为具有重要的意义。

镜质组和惰质组的电动电位用多普勒电位仪

测定。实验得到了不同溶液 pH 值时,镜质组和惰质组的 ξ 电位值,结果见图 3。

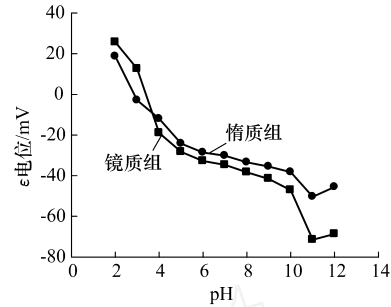


图 3 煤岩组分 ξ 电位

Fig. 3 ξ -potential for vitrinite and inertinite

从图 3 可知,煤岩 ξ 电位随溶液 pH 值的改变呈现规律性变化:溶液 pH 值的加大使组分表面负电位增加,这是由于大量 OH^- 离子在煤粒表面的吸附造成的;极酸性条件下组分的 ξ 电位变为正值,与煤粒表面对溶液中大量 H_3O^+ 离子的吸附有关,改变了定位离子的大小和符号。相同 pH 值条件下,镜质组 ξ 电位的绝对值始终大于惰质组 ξ 电位的绝对值。镜质组的零电点 pH 值为 3.40,惰质组的零电点 pH 值为 2.80。煤表面的 O, N 不论以何种形式存在,都有键合大量羟基的能力,使得镜质组和惰质组在较广的 pH 值范围内表面均荷负电,等电点较低。表面多价金属阳离子 Ca^{2+} , Al^{3+} 的存在以及较少的极性基含量,导致惰质组 ξ 电位的绝对值较镜质组低。总的来说,镜质组和惰质组的表面电性很接近,这从另一个侧面说明镜质组和惰质组的表面性质非常相似。

3 结 论

1) 元素分析、工业分析结合光电子能谱分析说明,镜质组和惰质组表面含有相似的官能团,不同煤岩组分中相同基团的数量只有微小差别,这些基团中既有疏水基团也有亲水基团。比较而言,实验惰质组表面非极性基团的数量更多。

2) 润湿热的研究表明,镜质组和惰质组在二次去离子水中的润湿是放热过程。与惰质组相比,实验镜质组更亲水,二次去离子水中放出的热量更多,这与前述关于煤岩组分结构的分析一致。氧含量及含氧官能团的分布是决定煤岩表面疏水性的主要因素。

3) 电动电位的研究进一步揭示出镜质组和惰质组表面性质的相似性。

4) 表面物理化学性质的差异是浮选法分离镜质组和惰质组的基础,但由于镜质组和惰质组性质的相似性,浮选选择性差,分离难度非常大。

参考文献：

- [1] 孙庆雷, 李文, 陈皓侃, 等. 神木煤显微组分热解的 TG-MS 研究[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(6): 664-669.
SUN Qing-lei, LI Wen, CHEN Hao-kan, et al. TG-MS study on pyrolysis behavior of shenmu coal macerals [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(6): 664-669.
- [2] 曹敏, 公旭中, 王永刚, 等. 神华煤有机显微组分富集物热重研究[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(5): 537-542.
CAO Min, GONG Xurzhong, WANG Yong-gang, et al. TGA study of shenhua coal macerals concentrate [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2004, 33(5): 537-542.
- [3] CHEN Peng, MA Jin-sheng. Petrographic characteristics of Chinese coals and their application in coal utilization process [J]. Fuel, 2002, 81: 1389-1395.
- [4] 朱晓苏, 李茹英, 郑建国, 等. 煤炭直接液化油收率极限理论及其应用[J]. 煤炭转化, 2001, 24(1): 57-62.
ZHU Xiao-su, LI Ru-ying, ZHENG Jian-guo, et al. The theory on limitations of direct coal liquefaction oil yield and its application catalysts research [J]. Coal Conversion, 2001, 24(1): 57-62.
- [5] 路继根, 沙兴中, 高晋生, 等. 煤岩组分的性质和燃烧特性研究[J]. 煤炭转化, 1996, 19(2): 87-91.
LU Ji-gen, SHA Xing-zhong, GAO Jin-sheng, et al. Study on the properties and combustion characteristics of coal macerals [J]. Coal Conversion, 1996, 19(2): 87-91.
- [6] HONAKER R Q, MOHANTY M K, CRELLING J C. Coal maceral separation using column flotation [J]. Mineral Engineering, 1996, 9(4): 449-464.
- [7] 段旭琴, 王祖讷, 曲剑午. 低阶烟煤煤岩组分分选的实验研究[C]// 中国煤炭工业协会. 第十五届国际选煤大会论文集. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2006: 135-141.
- [8] 段旭琴, 陈志刚, 祈威, 等. 神府煤惰质组与镜质组的富集及其可浮性研究[J]. 选煤技术, 2004, 4: 26-29.
DUAN Xu-qin, CHEN Zhi-gang, QI Wei, et al. Enrichment of inertinite and vitrinite from shenfu coal and research on their floatability [J]. Coal Preparation Technology, 2004, 4: 26-29.
- [9] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOLE P E. Hand book of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data [M]. America: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronic Division, 1992.
- [10] RAMESH R, SOMASUNDARAN P. Chemical and wettability studies on coal: humic acid and cyclized humic acid [J]. Fuel, 1989, 68: 533-535.
- [11] FUERSTENAU D W, ROSENBAUM J M, LASKOWSKI J. Effect of surface functional groups on the floatation of coal [J]. Colloid Surface, 1983, 8: 153-174.
- [12] HOWER J C, KUEHN K W, PAREKH B K, et al. Maceral and microlithotype beneficiation in column flotation at the Powell Mountain Coal Mayflower Preparation Plant, Lee County, Virginia [J]. Processing Technology, 2000, 67: 23-33.

(责任编辑 王继红)