

煤中含氧官能团研究进展

刘洪鹏¹,张少冲¹,宣 阳²,王 擎¹

(1. 东北电力大学 油页岩综合利用教育部工程研究中心,吉林 吉林 132012;2. 国核电力规划设计院,北京 100095)

摘 要: 含氧官能团是煤大分子结构的重要特征,介绍了煤表面含氧官能团的研究进展,包括煤表面含氧官能团的测定、煤表面的特性及对燃烧的影响,从煤结构及变化来研究煤的相关特性,加深对煤的认识,更好的掌握煤的表面性质,进而更合理的对煤进行选别及综合利用。

关 键 词: 煤;表面;含氧官能团;燃烧

中图分类号: TK16

文献标识码: A

煤是当今世界主要能源,作为重要的一次性能源,在世界能源构成中占据着极其重要的地位。为了能高效、合理地利用煤炭资源,国内外研究人员对煤的物理化学结构进行了深入研究。煤表面的官能团,是决定有机化合物的化学性质的原子或原子团,有机化学反应主要发生在官能团上,官能团对有机物的性质起决定作用。在煤燃烧过程中,煤颗粒的表面扮演了一个非常重要的角色,煤中挥发分析出与着火、煤焦形成及燃烧均和煤颗粒表面化学特性相关。因此,表面官能团特征直接关系到其反应特性,而煤表面的官能团的种类和数目对煤的化学性质有很大的影响。氧是煤中的重要组成部分,氧在煤中主要以水、无机含氧化合物以及含氧官能团的形式存在,其中对煤的性质影响最大的是以含氧官能团形式存在的氧。煤表面的含氧官能团与煤的品质密切相关,能反映煤的煤化程度。朱学栋^[1-2]等人借助化学分析和 FTIR 光谱分析对我国煤化程度有显著差异的 18 种煤中官能团的研究表明:煤中官能团含量与煤化程度有关,煤中含氧官能团随煤化程度的降低而增加。最重要的表面基团是含氧官能团,含氧官能团对煤的性质,尤其是表面性质,如亲水性、疏水性、表面电性、表面作用及表面作用方式等的影响较大,进而影响燃料的转化、选别与改质及综合利用。

1 煤表面含氧官能团的测定

含氧官能团对煤的结构性质有很大的决定性作用,是研究煤物理化学性质的基础,为了确定煤表面官能团的种类和分布,加深对煤中含氧官能团的认识,世界各国学者做过很多研究工作,其方法主要是化学分析法和仪器分析法。随着科技的进步,测量仪器的发展和革新,仪器测量方法越来越多的被采用,如傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)和核磁共振碳谱(¹³C-NMR)等,这些方法常用于测定、验证试样中的含氧官能团。

1.1 傅里叶红外光谱(FTIR)

傅里叶红外光谱(FTIR)是一种可以表征煤表面官能团的方法,可以对其进行定性及半定量分析,其优点是特征性强、测定快速、不破坏试样、试样用量少、操作简便,但对定量分析而言,应考虑其灵敏度

收稿日期:2016-11-12

基金项目:吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(2015236);长江学者和创新团队发展计划资助(IRT13052)

作者简介:刘洪鹏(1981-),男,博士,副教授,主要研究方向:清洁高效燃烧技术。

电子邮箱:hongpeng5460@126.com(刘洪鹏);shaochong613@163.com(张少冲);260237751@qq.com(宣阳);rlx888@126.com(王擎)

较低、定量分析误差较大等缺陷。韩峰^[3]等人利用 FTIR 对云南褐煤进行分析,采取分峰拟合方法,对其红外谱图进行了定性、半定量的分析,得出褐煤的氧绝大多数以多种官能团的形式存在(如酚羟基、羧基、羰基和甲氧基等),这些官能团对褐煤的热解有重要影响。石金明^[4,5]等人运用 FTIR 方法对兖州煤、半焦及其热演化过程中含氧官能团的结构加以研究。Li^[6,7]等人结合 FTIR 和¹³C-NMR 对镜质组大分子裂解生烃过程中结构演化进行分析研究。Geng W^[8]等采用 FTIR 方法得到煤的红外光谱吸收峰及其归属,并对 1 800 cm⁻¹–1 500 cm⁻¹ 处官能团特征吸收峰进行了分峰,得到官能团结构与含量参数。

煤中氧官能团主要以羧基、羰基、羟基和醚键存在形式的煤,煤芳香度越高,煤中的羧基、羰基、羟基含量会逐渐减少,有的甚至消失,芳环缩合的重要链接点则成为醚键^[9]。Chen Y^[10]等人发现从低阶煤到高阶煤样品中的芳香度提高而芳香链长度下降,烃生成能力先增大后减小的规律;而高阶煤很难用半定量的红外光谱比率测定。周剑林,王永刚^[11–14]对低阶煤中含氧官能团进行了赋存状态的研究,发现低阶煤中主要的含氧官能团是羟基和羧基,羟基中的氧占总氧的比例为 34.79%–53.00%,在不同低阶煤中存在不同含量的羰基,甲氧基含量较小。辛海会^[15–16]等人也利用 FTIR 方法进行了低阶煤中含氧官能团的演化规律研究。可见,煤表面的含氧官能团与煤的品质密切相关,而不同地点的不同煤级煤样表面的含氧官能团的赋存情况不同。

1.2 X 射线光电子能谱(XPS)

X 射线光电子能谱技术也被称作用于化学分析的电子能谱,属表面分析法,它可以给出固体样品表面所含的元素种类、化学组成以及有关的电子结构重要信息,在各种固体材料的基础研究和实际应用中起着重要的作用^[17]。在能源领域通过 XPS 可以确定高分子化合物中原子价态、成键以及杂原子组分,已成为一种简捷实用的方法被成功地应用于煤表面官能团的变化和迁移规律的研究。但 XPS 也存在许多不足,如在 XPS 谱图的解析过程中,C-H 和 C-O 键的电子能分别在 284.8 eV 和 286.3 eV–289.0 eV,差别很小,一些峰位一时无法分辨与确认,所以在对谱图分峰过程中容易产生较大的误差,降低了其实用性。所以,XPS 方法测定含氧官能团的图谱也需要经过分峰处理。

为了研究煤岩显微组分的含氧官能团,段旭琴^[18]等人采用了 XPS 分析和化学计算,在 XPS 谱图的解析过程中,为了更好的分辨峰位的归属,他们对 280 eV–292 eV 进行了高斯-罗仑兹拟合,得到合理的结果。赵鹏^[19]等人运用 XPS 与元素分析相结合的方法研究了褐煤中的含氧官能团存在形态,褐煤中含氧官能团大致可分为 3 种类型,即碳氧单键类(包括醚键和羟基)、羰基基团和羧基基团;并计算得出了相应含氧基团的绝对含量,这为今后计算煤及衍生物中含氧官能团的含量积累了经验。

尽管煤种繁杂和煤结构复杂,但经不断研究探索,综合运用各种方法,结合化学分析方法和仪器分析技术,煤中含氧官能团的种类和存在形式更为明确,虞继舜^[20]在煤化学中提到:煤中的含氧官能团主要是由羟基(醇羟基和酚羟基)、羧基、羰基、醚键等含氧结构单元组成。由于部分的煤在使用前都经过处理,以提高煤的利用率,因此目前对煤表面含氧官能团的研究进行较多的是对经预处理的煤表面官能团的研究。亢旭^[21]等人采用 X 射线光电子能谱(XPS)法,分析了微波脱硫前后山西某矿高硫煤中有有机氧(COO、C=O 和 C-O 等)赋存形态的变化。张萌博^[22]等人利用红外光谱分析法,对煤低温氧化过程中不同变质煤种表面官能团随温度的变化关系进行了研究,得到了不同阶数煤样受官能团影响的程度。宋昱^[23]等人以东胜煤田色拉一号井田 2 号煤层长焰煤为研究对象,利用浮沉离心法富集其镜质组,基于工业分析、元素分析、¹³C-NMR、FT-IR、谱图分峰拟合技术和化学分析测试,求取镜煤及一系列热解煤含氧官能团结构与含量参数,从不同角度研究了含氧官能团的分布规律与演化特点。

2 含氧官能团与煤特性

煤是一种复杂的混合物,具有交联的大分子结构,平均结构单元的芳碳率、芳氢率、桥键的交联密度,杂原子特别是氧原子官能团的数量和分布是煤大分子结构的重要特征^[24],煤表面化学特性很大程度上由表面官能团的类别和数量决定,最常见的官能团是含氧官能团。煤中氧含量的多少及含氧官能

团的种类及含量直接影响着煤的性质,含氧官能团对煤的性质影响,尤其是表面性质,如亲水性和疏水性^[25,26]、复吸水性^[27]、表面电性^[28,29]、表面作用及表面作用方式等的影响较大,进而对煤的选别、煤炭改质、煤炭转化及其合理加工利用影响较大,如煤的浮选^[30]、脱水、型煤表面防水^[31]等。

由于煤种的繁杂性和煤结构的复杂性,不同地区由于其成煤期的温度、压力、动力条件不同,即使是同一煤级煤结构也存在显著差异,而对煤样进行预处理,可改变煤中含氧官能团的组成结构,改变煤表面化学特性,增加煤的反应性,如对煤进行酸处理^[32]、热处理^[33-35]等来调整煤的孔隙结构和表面化学性质,所以目前对煤表面含氧官能团与特性的研究多数是通过煤进行预处理来研究处理前后煤的特性及表面含氧官能团的变化来对比分析。

王志远^[36]等人利用高压反应釜,在不同温度、气氛和停留时间条件下,对白音华褐煤进行水热处理,对于处理后的煤进行元素分析,并研究改性后煤中含氧官能团含量的变化规律。煤表面含氧官能团的含量随水热处理温度的升高而减少,随煤化程度的增高而减少,含氧官能团的含量减少,煤表面亲水基团减少,导致煤的亲水性降低。冯莉^[37]等人对褐煤进行水洗和酸洗脱灰处理,结果酸洗增加了煤中含氧官能团的数量,影响褐煤的含水量,最终影响褐煤的燃烧性能。所以,煤表面的含氧官能团的变化对煤的物理化学性质带来明显影响。

3 燃烧过程中含氧官能团的演变

在煤着火燃烧过程中,煤颗粒的表面扮演了一个非常重要的角色,煤中挥发分析出与着火、煤焦形成及燃烧均和煤颗粒表面化学特性相关。张锦萍^[38]等选取胜利褐煤在流化床台架上进行不同温度(200℃~500℃)和气氛(氮气、模拟烟气和有机气氛)的温和热解提质实验,采用热重分析仪研究提质煤的燃烧特性,分别使用傅里叶转换红外光谱(FTIR)和氮气等温吸附方法研究提质前、后煤的化学和物理结构的变化规律。结果表明:热解过程提高了褐煤的发热量,煤中的含氧官能团和脂肪烃结构随着热解温度的升高而逐渐分解,挥发分的析出和热变形导致了提质褐煤平均孔径的减小和比表面积的增加,褐煤提质后物理化学结构的变化使得提质煤燃烧热稳定性增强,自燃倾向降低。向军^[39]等人研究准噶尔褐煤在燃烧过程中含氧官能团的演变表明:随燃烧进行颗粒表面无机氧含量升高,羟基和醚键有一个缓慢增加的过程,但羰基却呈逐步降低的变化过程。雒文伯^[40]等人用COREX法对大同煤和兴隆庄煤燃烧行为进行深入研究,利用同步热分析仪(TG-DSC)研究高温条件下煤的热分解行为;通过电子扫描显微镜(SEM)观察了煤的微观结构,进行了岩相分析;通过傅里叶红外光谱仪(FTIR)和湿式化学分析法,定性及定量的研究了煤中含氧官能团,尤其是热解过程中有机含氧官能基团的组分、数量、化学结构和转化机理。全面评价煤炭的质量,为系统稳定运行选用煤种,提高煤利用率提供了理论基础。

在燃烧时,表面的官能团的种类和数目发生巨大改变,可在不同氛围下演化为多种不同形态和数量的官能团^[41]。煤在氧化过程中,煤中的总酸性基即羧基和羟基增加了^[28]。对表面官能团在燃烧过程中演化进行研究,可以得到不同燃尽状态下,试样表面的化学结构变化情况、试样的燃尽温度、试样表面官能团的稳定性等信息;赵文彬^[42]等人选取鑫安煤矿同一煤层不同地质构造区域煤样为研究对象,利用红外光谱分析各煤样氧化官能团的变化;利用热重实验,分析了煤氧复合过程,研究表明易自燃煤、自燃煤的化学结构中都有丰富的侧链基团,其侧链基团越多,煤的自燃倾向性越大;自燃氧化初期在断层及应力场处煤样的氧化活性和挥发性活跃,易被氧化失重,但在后期燃烧阶段,未受地质构造影响的煤样氧化过程较剧烈;煤层自燃倾向性差异受地质构造影响,同一煤层且相同工作面,不同地质构造区域煤层自燃倾向性不同,自燃氧化过程也有变化。李庆钊^[43]等人通过傅里叶变化红外光谱仪测定不同环境气氛下热解的煤焦试样表面微化学结构及官能团,通过FTIR谱图的分峰拟合处理,对焦样表面化学结构变化特征进行半定量分析,研究表明无论热解还是燃烧过程,煤焦中的脂肪类氢、碳基团更容易分解而析出,表现为试样中芳碳相对含量增加,焦样表现的芳香度升高。

在混烧过程中,从研究煤中含氧官能团种类及含量入手,了解煤在热解、燃烧过程中反应过程及机

理的本质,可以全面评价煤炭的质量,观察混样间的相互影响程度,从而选择适用的煤种与合适的混合比,提高煤的利用率。李培生^[44]等人采用 X 射线光电子能谱研究一种干燥后的市政污泥和一种烟煤在不同质量分数下组成混合物燃烧过程中含氧官能团的演化规律。分别取污泥质量分数为 0、10%、20%、30% 和 100% 配制成 5 组样品,在管式炉反应器中分别得到各样品在 0、30%、50%、70% 和 100% 燃尽率下的焦样。运用 X 射线光电子能谱对焦样中含氧官能团的分析发现:随着燃烧的进行,烟煤中无机氧的含量上升,羟基的含量减少,羰基含量呈波动状,羧基的含量先增加后减少;市政污泥中的含氧官能团形态与煤相同,其演化规律与煤相近。煤和污泥中的含氧官能团在混烧过程中均保持了各自的独立性,未发生明显的相互作用。

4 结束语

煤中含氧官能团特征直接关系到其反应特性,对煤的性质起决定作用,是对煤的结构性质的认识和研究,更好地对煤的合理利用不可或缺的。由于煤种的繁杂性和煤结构的复杂性,综合运用各种方法,结合化学分析方法和仪器分析技术,可以有效的提高煤中含氧官能团测试结果的全面性和准确性。

目前对煤中含氧官能团的认识,多数是选取单个煤样或不同地点的不同煤级煤样进行的直接研究或处理后的煤与原煤的对比分析研究,以测定煤中含氧官能团分布特征及对煤特性的影响,以及对煤在燃烧或混烧过程中含氧官能团的演化特性的研究,为了解煤及其燃烧特性提供了丰富的理论依据。

参 考 文 献

- [1] 朱学栋,朱子彬,韩崇家,等. 煤中含氧官能团的红外光谱定量分析[J]. 燃料化学学报,1999,27(4):335-339.
- [2] 朱学栋,朱子彬,韩崇家,等. 煤的热解研究 III:煤中官能团与热解生成物[J]. 华东理工大学学报,2000,26(1):14-17.
- [3] 韩峰,张衍国,蒙爱红,等. 云南褐煤结构的 FTIR 分析[J]. 煤炭学报,2014,39(11):2293-2299.
- [4] 石金明,孙路石,向军,等. 兖州煤气化半焦表面官能团特征试验研究[J]. 中国电机工程学报,2010,30(5):17-22.
- [5] 石金明,向军,张军营,等. 兖州煤热演化过程中表面官能团结构研究[J]. 燃烧科学与技术,2010,16(3):246-251.
- [6] L. Wu, M. Z. Yan, S. Yu, W. Meng. Study of a vitrinite macromolecular structure evolution control mechanism of the energy barrier in hydrocarbon generation[J]. Energy Fuels, 2014, 28(1):500-509.
- [7] L. Wu, M. Z. Yan. Structural characteristics of coal vitrinite during pyrolysis[J]. Energy Fuels, 2014, 28(6):3645-3654.
- [8] W. Geng, T. Nakajima, H. Takanashi, et al. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry[J]. Fuel, 2009, 88(1):139-144.
- [9] 冯杰,李文英,谢克昌. 傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J]. 中国矿业大学学报,2002,31(5):362-366.
- [10] Y. Chen, M. Mastalerz, A. Schimmelmann, et al. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 104(1):22-33.
- [11] 周剑林,张书,王永刚,等. 褐煤碳结构与含氧官能团分析方法研究[J]. 煤炭科学技术,2012,40(10):83,116-119.
- [12] 周剑林,王永刚,黄鑫,等. 低阶煤中含氧官能团的分布研究[J]. 燃料化学学报,2013,41(2):134-138.
- [13] 王永刚,周剑林,陈艳巨,等. ^{13}C 固体核磁共振分析煤中含氧官能团的研究[J]. 燃料化学学报,2013,41(12):1422-1426.
- [14] 王永刚,周剑林,林雄超,等. 低阶煤含氧官能团赋存状态及其对表面性质的影响[J]. 煤炭科学技术,2013,41(9):182-184,187.
- [15] 辛海会,王德明,仲晓星,等. 褐煤颗粒表面官能团的分布特征[J]. 光谱实验室,2012,29(2):690-693.
- [16] 辛海会,王德明,戚绪尧,等. 褐煤表面官能团的分布特征及量子化学分析[J]. 北京科技大学学报,2013,35(2):135-139.
- [17] 郭沁林. X 射线光电子能谱[J]. 物理,2007,36(5):405-410.
- [18] 段旭琴,王祖谏. 煤显微组分表面含氧官能团的 XPS 分析[J]. 辽宁工程技术大学学报:自然科学版,2010,29(3):498-501.
- [19] 赵鹏,史士东. 用 XPS 研究胜利褐煤中有机氧的赋存形态[J]. 煤炭科学技术,2004,33(7):51-52.
- [20] 虞继舜. 煤化学[M]. 北京:冶金工业出版社,2008,120-121.
- [21] 亢旭,陶秀祥,许宁,等. 微波脱硫中有机氧赋存形态的 XPS 分析[J]. 煤炭技术,2014,33(7):215-217.
- [22] 张萌博,翟成,林柏泉,等. 煤低温氧化表面官能团与温度的 B 型关联度分析[J]. 煤矿安全,2011,42(2):8-11.
- [23] 宋昱,朱炎铭,李伍,东胜长焰煤热解含氧官能团结构演化的 ^{13}C -NMR 和 FTIR 分析[J]. 燃料化学学报,2015,43(5):519-529.
- [24] 朱之培,高晋生. 煤化学[M]. 上海:上海科学技术出版社. 1984.
- [25] 刘红缨,高祺,杜微,等. 含氧官能团对褐煤持水能力的影响研究[J]. 洁净煤技术,2015,21(1):20-23.

- [26] 刘红缨,郇翔,张明阳,等. 水热法改性褐煤及含氧官能团与水相互作用的研究[J]. 燃料化学学报,2014,42(3):284-289.
- [27] 张锦萍,张成,谭鹏,等. 含氧官能团对提质褐煤复吸水特性的影响[J]. 中国电机工程学报,2014,34(35):5279-6285.
- [28] 樊晓萍,周安宁. 活性官能团对煤/PAN 复合材料导电性能的影响[J]. 应用化工. 2010,39(5):645-647.
- [29] 王宝俊,李敏,赵清艳,等. 煤的表面电位与表面官能团间的关系[J]. 化工学报,2004,55(8):1329-1334.
- [30] 屈进州,陶秀祥,杨彦成,等. 神东低阶浮选精煤与尾煤表面亲水能力的 XPS 研究[J]. 煤炭技术,2015,34(2):275-277.
- [31] 王娜,朱书全,杨玉立,等. 含氧官能团对褐煤热态提质型煤防水性的影响[J]. 煤炭科学技术,2010,38(3):125-128.
- [32] 魏强,唐跃刚,王绍清,等. 13°C-NMR 分析混合酸处理脱灰对永兴褐煤结构的影响[J]. 燃料化学学报,2015,43(4):410-415.
- [33] 李志强,景晓霞,刘晓,等. 褐煤的热处理及其提质煤在 CO₂ 气氛中的热解气化行为[J]. 煤炭学报,2015,40(2):463-469.
- [34] 刘鹏,王岚岚,张德祥,等. 水热处理对褐煤提质及其热解产物分布的影响[J]. 洁净煤技术,2015,21(1):45-49.
- [35] 吕太,董璐,施芸芬,等. 新疆高钠煤快速水热处理脱钠研究[J]. 东北电力大学学报,2016,36(2):51-56.
- [36] 王志远,宋凯,张建胜. 不同水热解条件下煤结构变化的实验研究[J]. 煤炭技术,2015,34(3):287-290.
- [37] 冯莉,于晓慧,刘祥春,等. 除灰处理对胜利褐煤的结构及燃烧特性的影响[J]. 中国矿业大学学报,2015,44(2):319-325.
- [38] 张锦萍,李冬,张成,等. 低温热提质褐煤的理化结构演化及燃烧特性[J]. 煤炭学报,2015,40(3):671-677.
- [39] 向军,胡松,孙路石,等. 煤燃烧过程中碳、氧官能团演化行为[J]. 化工学报,2006,57(9):2180-2184.
- [40] 雒文伯,崔馨,张欣欣. COREX 系统用煤燃烧过程中含氧官能团的转变研究[J]. 应用化工,2013,42(11):1950-1952,1955.
- [41] 张永春,张军,盛昌栋,等. O₂/CO₂ 气氛下煤焦燃烧过程中碳官能团演化行为研究[J]. 中国电机工程学报,2011,31(2):27-31.
- [42] 赵文彬,张守勇,王金凤,等. 鑫安煤矿复杂地质构造 3 号煤自燃规律研究[J]. 煤炭学报,2012,37(S2):346-350.
- [43] 李庆钊,林柏泉,赵长遂,等. 基于傅里叶红外光谱的高温煤焦表面化学结构特性分析[J]. 中国电机工程学报,2011,31(32):46-52.
- [44] 李培生,胡益,胡念苏,等. 污泥和煤混烧过程中含氧官能团的变化规律[J]. 中国电机工程学报,2009,29(8):40-44.

The Research Progress of Oxygen Containing Functional Groups in Coal

Liu Hongpeng¹, Zhang Shaochong¹, Xuan Yang², Wang Qing¹

(1. Engineering Research Center of Oil Shale Comprehensive Utilization, Ministry of Education, Northeast Electric Power University, Jilin Jilin 132012; 2. National Nuclear Power Planning and Design Institute, Beijing 100095)

Abstract: Oxygen containing functional groups is an important characteristic of coal macromolecular structure. In this paper, the research progress of oxygen-containing functional groups on the surface of coal were described, including the determination of oxygen containing functional groups on the surface of coal, the surface properties of coal and the effect of combustion. The research of the oxygen-containing functional groups of surface aimed to study the relevant features of coal from the coal structure and the change, and get a deeper understanding of coal, have a better grasp on the surface properties of coal, and then be more reasonable for the classification and comprehensive utilization of coal.

Key words: Coal; Surface; Oxygen containing functional groups; Combustion