

含氧官能团对褐煤持水能力的影响研究

刘红缨,高 祺,杜 微,刘 畅,朱书全
(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘 要:为降低褐煤水分,提高褐煤利用效率,通过研究在不同湿度环境中内蒙古和云南 2 种褐煤的持水能力,分析了褐煤表面含氧官能团和大分子骨架对褐煤持水作用的贡献,以及表面含氧官能团对褐煤持水量的定量关系。结果表明:褐煤的持水能力与褐煤中羧基和羟基含量之和成正比。煤炭大分子骨架对褐煤持水能力影响不明显。环境的湿度对褐煤的持水作用影响非常显著。

关键词:褐煤;含氧官能团;湿度;吸附;水分

中图分类号:TD984 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)01-0020-04

Influence of oxygen-containing functional groups on lignite water holding capacity

LIU Hongying, GAO Qi, DU Wei, LIU Chang, ZHU Shuquan

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to decrease moisture of lignite and improve lignite utilization efficiency, the influencing factors of lignite water holding capacity were investigated. The contribution of oxygen-containing functional groups and macromolecular skeleton on Mongolia and Yunnan lignite on water holding capacity was analyzed by changing environment humidity. Meanwhile, the quantitative relation between oxygen-containing functional groups and water holding capacity was determined. The results showed that the water holding capacity was proportional to the total content of carboxyl and hydroxyl in lignite. The influence of coal macromolecular skeleton on water holding capacity was not distinct, while the environment humidity showed significant influence.

Key words: lignite; oxygen-containing functional group; humidity; adsorption; moisture

0 引 言

随着经济的迅速发展,我国的能源消费量快速增长,已位居世界前列^[1]。目前我国煤炭消费量占能源消费量的将近 70%,比世界平均水平高约 40%^[2]。由于煤炭资源用量的大幅提升,优质煤资源日趋紧张,褐煤等低品质煤的高效利用重新受到能源界的重视^[3-5]。我国褐煤资源丰富,20 世纪末,全国已探明褐煤保有储量 1300 亿 t,占全国煤炭总储量的 13%左右^[6]。褐煤利用对于我国实现以煤为主的能源持续供给,保障经济快速持续发展具有重大战略意义^[7]。由于褐煤水分高,热值低,易风化和自燃,燃烧效率低,不适合长距离运输和长时间

储存^[8-9],使得褐煤的利用受到限制。因此,降低水分、提高发热量便成为褐煤加工利用的关键问题之一^[10]。与褐煤中水分关系最密切的是含氧官能团和煤的比表面积。笔者分析了 2 种褐煤的含氧官能团和比表面积,探讨含氧官能团和煤炭大分子结构对褐煤持水的影响,分析在不同湿度下褐煤的持水能力与含氧官能团含量之间的关系。

1 试 验

1.1 样品的制备和分析

采集内蒙古和云南 2 种褐煤,将其破碎,筛分至小于 0.074 mm,充 N₂ 存放于干燥器中,作为试验用煤。空气干燥后,利用 TGA 701 工业分析仪和 Vario

收稿日期:2014-12-01;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.005

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2012CB214901);中央高校基本科研业务费专项基金资助项目

作者简介:刘红缨(1967—),女,湖南岳阳人,教授,博士,主要从事低品质煤炭加工利用的研究。E-mail:lhying@cumtb.edu.cn

引用格式: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.

LIU Hongying, GAO Qi, DU Wei, et al. Influence of oxygen-containing functional groups on lignite water holding capacity[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 20-23.

MACRO 元素分析仪对 2 种煤样进行工业分析和元素分析。

1.2 含氧官能团的测定

羧基的测定采用 Ba²⁺ 离子交换法^[11-13]。方法如下:将 11 mL 三乙醇胺加入 296 mL 蒸馏水中,再加入 25 mL 浓度为 1 mol/L HCl 溶液,调节 pH=8.3 后,加入 53.2 g BaCl₂ · 8H₂O 配制成 BaCl₂ 缓冲溶液,将 BaCl₂ 缓冲溶液与煤样混合震荡 16 h。过滤后,用蒸馏水冲洗煤样。再将煤样与 10 mL 0.2 mol/L HCl 溶液混合震荡 16 h。将过滤后的滤液配置成 100 mL 溶液。用 0.05 mol/L NaOH 溶液滴定该滤液,终点 pH=5,通过 HCl 与 NaOH 用量之差计算得到羧基的含量。计算公式如下:

羧基含量 (mmol/g) =

$$\frac{V(\text{NaOH}) \times C(\text{NaOH}) - V(\text{HCl}) \times C(\text{HCl})}{m}$$

式中:V(NaOH)为 NaOH 溶液体积,L;C(NaOH)为 NaOH 溶液浓度, mol/L;V(HCl)为 HCl 溶液体积, L;C(HCl)为 HCl 溶液浓度, mol/L; m 为煤的质量,g。

羧基含量误差为±0.02 mmol/g(g 为干煤质量,下同)。

羟基的测定是将煤样乙酰化后,利用离子色谱分析仪分析煤样中的一OH 含量^[14]。具体的方法如下:配制不同浓度的醋酸根离子标准溶液,根据峰面积,得到工作曲线。称取一定量的煤样,加入吡啶和

乙酸酐于圆底烧瓶中混合,加热回流 20 h,除去溶剂,用蒸馏水冲洗乙酰化的煤样。将乙酰化的煤样与 Ba(OH)₂混合,在 40 mL 蒸馏水中反应 20 h。所得溶液使用离子色谱分析其中醋酸根离子的峰面积,将峰面积数值带入工作曲线得到相应的醋酸根离子浓度,再计算煤样中的羟基含量。羟基含量误差为±0.02 mmol/g。

1.3 比表面的测定

煤样送北京大学分析测试中心,采用 JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜观察煤样表面的孔隙结构。采用液氮吸附法,利用 ASAP 2020M+C 型全自动比表面积分析仪测定 2 种煤样的比表面积。

1.4 持水能力的测定

用称量瓶分别称取 0.12 g 两种煤样,在盛有饱和硫酸钾的干燥器中(湿度 97%),达到水的吸附平衡。在干燥箱中 105~110 ℃干燥煤样至恒重,计算得到煤样最大吸附水分。之后将煤样放在湿度为 64%和 20%的空气中,以及放置硅胶干燥剂的干燥器中(湿度 2%),达到水的吸附平衡。测定煤样最大吸附水分,控制温度在(25±1) ℃。

2 结果与讨论

2.1 煤样的工业分析和元素分析

表 1 和表 2 是内蒙古和云南褐煤工业和元素分析。

表 1 煤样工业分析结果							%
样品	<i>M</i> _{ad}	<i>A</i> _{ad}	<i>A</i> _d	<i>V</i> _{ad}	<i>V</i> _{daf}	<i>FC</i> _{ad}	<i>FC</i> _{daf}
内蒙古褐煤	14.44	13.69	16.00	35.24	49.03	36.63	50.97
云南褐煤	13.46	9.30	10.75	49.15	63.63	28.09	36.37

表 2 煤样的元素分析结果					%
样品	<i>w</i> (C _{daf})	<i>w</i> (H _{daf})	<i>w</i> (N _{daf})	<i>w</i> (S _{daf})	<i>w</i> (O _{daf})
内蒙古褐煤	61.31	5.61	0.90	1.55	30.63
云南褐煤	50.65	6.19	1.05	2.28	39.83

煤的挥发分与煤的变质程度有很大的关系,煤的挥发分越低,其煤化的程度越高。从表 1 中可以看出,内蒙古褐煤干燥无灰基挥发分为 49.03%,云南褐煤的干燥无灰基挥发分为 63.63%。可见内蒙古褐煤的煤化程度较高,而云南褐煤的煤化程度较低。另外内蒙古褐煤干基灰分是 16.00%,而云南褐煤干基灰分较低只有 10.75%。说明 2 种煤样中

矿物质含量有较大差别。

碳是构成煤分子骨架最重要的元素之一,随着煤化程度的提高,煤中碳元素逐渐增加^[15],从表 2 可以看出,内蒙古褐煤的碳含量为 61.31%,云南褐煤的碳含量为 50.65%。氢元素是煤中第二重要元素,随煤化程度的提高而呈下降趋势,内蒙古褐煤的氢含量为 5.61%,云南褐煤的氢含量高于内蒙褐煤为 6.19%。氧是煤炭中的重要元素,随着煤化程度的提高,煤中的氧元素迅速下降,内蒙古褐煤中的氧元素含量比云南褐煤中的氧低 9.2%。3 种元素的变化规律都进一步说明内蒙古褐煤比云南褐煤的变质程度更高。

2.2 煤样的孔类型和比表面积

采用JSM—6700F型冷场场发射扫描电子显微镜观察内蒙古和云南煤样,扫描电镜图如图1所示。

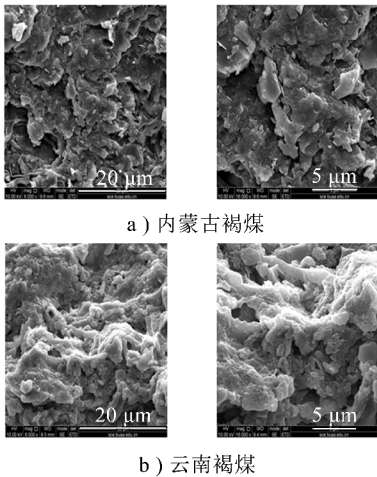


图1 煤样的扫描电镜图

褐煤具有发达的孔隙结构和比表面积,孔隙以大孔和介孔为主,介孔多于大孔^[16-17]。从扫描电镜图可以看出内蒙古和云南褐煤都有较多的孔,孔径也比较大。内蒙煤样的表面比云南煤样更密实。低温N₂吸附测得的2种煤样的比表面积、孔体积和平均孔径见表3。

表3 低温氮气吸附试验结果			
煤样	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔 径/nm
内蒙古褐煤	3.5073	0.015354	17.2992
云南褐煤	1.7553	0.007119	15.8036

从表3中可以看出,内蒙古褐煤的比表面积是云南褐煤的比表面积的近2倍,2种煤样的孔体积也相差2倍。也就是说煤的比表面积随微孔体积的增大呈线性增加趋势,这与赵兴龙等^[18]的研究结论一致。同时内蒙古褐煤的平均孔径也比云南褐煤的孔径大。

2.3 煤样的含氧官能团含量

内蒙古和云南褐煤的羧基和羟基含量如图2所示。

年轻的褐煤中主要的含氧官能团是羧基和羟基,羟基的存在是褐煤的主要特征^[19]。

图2中可以看出内蒙古煤样含有羧基3.33 mmol/g,云南煤样含有羧基3.22 mmol/g,两者相差不大。而云南煤样的羟基含量大于内蒙古煤样的羟基含量,两者相差1 mmol/g左右。这进一步说明云

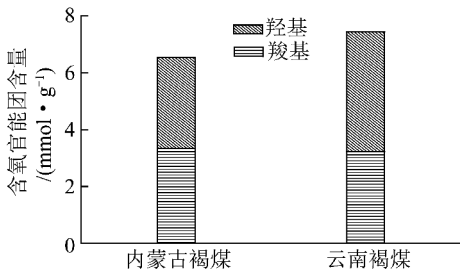


图2 煤样的羧基和羟基含量

南褐煤变质程度低于内蒙古褐煤。云南煤样羧基和羟基含量的总和大于内蒙古煤样2种官能团含量的总和。

2.4 不同湿度条件下褐煤吸附水量

称取2种煤样,在环境湿度为97%、20%、64%和2%四个条件下,达到吸水平衡后测定煤样的吸附水量,试验结果见表4。

表4 2种煤样在不同湿度环境下每克煤样的吸附水量		
湿度/%	内蒙古褐煤/g	云南褐煤/g
97	0.2559	0.2984
64	0.1175	0.1415
20	0.0968	0.1100
2	0.0592	0.0738

由表4可以得出,2种褐煤煤样都呈现出了随着环境湿度的减小,煤样吸附水量下降的趋势。相同湿度条件下,云南煤样吸附了更多的水分。云南煤样的比表面积和孔容积都小于内蒙古煤样,说明,煤炭的孔隙结构并不是影响褐煤吸附水能力主要的因素。Walker等^[20]在研究中发现石墨化炭黑表面的水蒸气吸附量与活性氧含量有关。本课题组在前期的研究中发现^[21],褐煤中含氧官能团和煤炭表面骨架大分子亲水能力的大小是羧基>羟基>煤炭表面骨架大分子。内蒙古煤样和云南煤样的羧基含量差距不大,但云南煤样的羟基大于内蒙古煤样的羟基,所以在相同湿度条件下,云南褐煤比内蒙褐煤的吸附水量大。

2.5 含氧官能团和孔隙结构与吸附水量的关系

Ryuichi Kaji等^[22]研究发现不同煤阶煤的持水能力与[O]S_g([O]表示氧元素在煤中的质量分数,S_g表示煤的比表面积)有较好的线性关系。

通过表4可以看出,含氧官能团(主要是羧基和羟基)对褐煤的吸附水量起着重要的作用。如果煤样的平衡吸附水量与煤样中羧基和羟基之和成正比关系,为此假设提出了以下关系式:

$M_w = R \times (M(\text{COOH}) + M(\text{OH})) \times M_s$
式中: M_w 表示煤样的平衡吸附水的量, mol; R 为比例系数; $M(\text{COOH})$ 和 M_{OH} 分别表示煤样中羧基和羟基的含量, mol/g; M_s 为样品的质量, g。

由上述关系式计算出的 2 种煤样在不同湿度下的 R 值列于表 5。

表 5 2 种煤样不同湿度环境下计算得到的 R 值

湿度/%	内蒙古褐煤	云南褐煤
97	2. 15	2. 20
64	0. 98	1. 05
20	0. 81	0. 81
2	0. 50	0. 55

从表 5 中数据可以看出,在 4 种湿度环境下,尽管 2 种煤样的变质程度有明显差距,灰分相差 5. 25%,比表面积和孔体积相差 2 倍,但是在相同的湿度环境下所计算出的比例系数 R 的数值非常接近,煤样的平衡吸附水量与含氧官能团的含量成正比。这说明羧基和羟基对褐煤吸附水起了主要的作用,而煤炭表面(包括大分子骨架和孔隙结构等)对褐煤吸附水影响较小。而 2 种煤样的比例系数 R 都显示随着环境湿度的下降其数值下降明显,说明系数 R 与环境的湿度关系十分密切。而湿度与环境温度相关,所以可以推断比例系数 R 值同样受到温度的影响。说明湿度和温度对褐煤的吸附水量影响显著。

3 结 论

1) 在环境湿度和温度一定的条件下,褐煤吸附水能力的大小主要与煤样含氧官能团有关,褐煤的吸附水量与羧基和羟基含量之和成正比关系。这种比例关系可以通过不同煤样的水分大小来比较煤样羧基和羟基含量之和的大小,对指导褐煤加工利用有重要的意义。

2) 煤炭大分子骨架、比表面积和孔隙结构对褐煤的吸附水作用的影响没有含氧官能团的影响显著。

3) 比例系数 R 与环境的湿度和温度相关,其物理意义需要更多的试验数据支持才能准确描述。

参考文献:

[1] 赵卫东,刘建忠,周俊虎,等.低阶煤高温高压水热处理改性及其成浆特性[J].化工学报,2009,60(6):1560-1567.

[2] 吴 吟.推动能源生产和利用方式变革[N].中国能源报,2012-05-28(1).

[3] 张殿奎.我国褐煤综合利用的发展现状及展望[J].神华科技,2010,8(1):51-56.

[4] 景晓霞,杨云龙,李志强,等.褐煤物化结构对水分复吸的影响[J].洁净煤技术,2014,20(1):29-33.

[5] 仇欢欢.含氧官能团含量对褐煤水分回吸性及热解反应性影响[D].太原:太原理工大学,2013.

[6] 赵振新,朱书全.中国褐煤的综合优化利用[J].洁净煤技术,2008,14(1):28-31.

[7] 杨云龙.蒙东褐煤的干燥特性及其对水分复吸的影响[D].太原:太原理工大学,2013.

[8] Allardice D J, Evans D G. The-brown coal/water system. Part 2: water sorption isotherms onbed-moist yallourn brown coal[J]. Fuel, 1971, 50(2):236-253.

[9] Murray J B, Evans D G. The brown-coal/water system. Part 3: thermal dewatering of brown coal[J]. Fuel, 1972, 51(4):290-296.

[10] 陶建红.褐煤干燥特性研究[J].洁净煤技术,2010,16(4):67-69.

[11] Schafer H N S. Carboxyl groups and ion exchange in low-rank coals[J]. Fuel, 1970, 49(2):197-213.

[12] Schafer H N S. Determination of the total acidity of low-rank coals[J]. Fuel, 1970, 49(3):271-280.

[13] Allardice D J, Clemow L M, Jackson W R. Determination of the acid distribution and total acidity of low-rank coals and coal-derived materials by an improved barium exchange technique[J]. Fuel, 2003, 82(1):35-40.

[14] Satoru Murata, Masahiro Hosokawa, Koh Kidena, et al. Analysis of oxygen-functional groups in brown coals[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 67(3):231-243.

[15] 张双全.煤化学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2009.

[16] Bustin R M, Clarkson C R. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content[J]. International Journal of Coal Geology, 1998, 38(1):3-26

[17] Nugroho Y S, McIntosh A C, Gibbs B M. Low-temperatureoxidation of single and blended coals[J]. Fuel, 2000, 79(15):1951-1961.

[18] 赵兴龙,汤达祯,许 浩.煤变质作用对煤储层孔隙系统发育的影响[J].煤炭学报,2010,35(9):1506-1511.

[19] 陈文敏.煤化学基础[M].北京:煤炭工业出版社,1990:335.

[20] Walker P L, Janov J. Hydrophilic oxygen complexes on activated graphon[J]. Journal Colloid Interface Science, 1968, 28(3/4):449-458.

[21] 刘红缨,郜 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.

[22] Ryuichi Kaji, Yasushi Muranaka, Keizo Otsuka, et al. Water absorption by coals; effects of pore structure and surface oxygen[J]. Fuel, 1986, 65(2):288-291.