

微细粒褐煤中腐植酸的水溶特性及其影响研究

邢龙杰, 黄艳芳, 王文娟, 韩桂洪, 刘炯天

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要: 为了充分利用褐煤,采用光学显微镜、FTIR、接触角、zeta 电位等分析技术,重点研究褐煤腐植酸在水中随浸泡温度的溶解特性以及其溶解前后的褐煤总酸基含量、表面亲疏水性和表面荷电等变化规律.结果表明,随着浸泡时间的延长,浸泡温度的升高,褐煤腐植酸的溶解量增大.在浸泡温度 50℃,浸泡时间 2 h 时,腐植酸溶解量达 15.636 mg/L.随着溶解温度的升高,褐煤中含氧官能团减少,其中总酸基由 2.768 mmol/g 降到 2.431 mmol/g,接触角由 100.75°升高到 105.33°,zeta 电位由 -49.01 mV 升高到 -46.14 mV.

关键词: 褐煤;腐植酸;溶解;含氧官能团;接触角;zeta 电位

中图分类号: TQ028.9 文献标志码: A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2016.06.004

0 引言

我国是一个以煤炭为主要一次能源的国家,煤炭资源丰富,其生产量和消耗量都居世界首位.我国褐煤资源总储量为 3 194.38 亿吨,占我国煤炭资源总储量的 5.74%,主要分布在内蒙古自治区东部和西南部的云南省境内.中国褐煤多属年老褐煤,具有水分含量高、挥发分含量高、发热量低、灰熔点低和可磨指数低、利用能效低等特点,这些特点使褐煤的开发和利用受到了限制.

与高阶煤相比,褐煤碳含量低,氧含量高.目前对于褐煤的研究主要集中在褐煤的提质.王冲等^[1]提出了低温干燥与深度脱水的联合工艺,研究了干燥时间、干燥温度和干燥粒度对褐煤深度脱水效果的影响.Zhang 等^[2]研究了水热处理脱除褐煤中水分,以及水热处理对褐煤物理化学性质和表面性质的影响.Racovalis 等^[3]研究了水热

脱水处理对废水中有机质含量的影响.褐煤中含氧官能团主要存在于干酪根、腐植酸和抽提物等 3 种有机质中,其中绝大多数氧分布于腐植酸结构中^[4].当褐煤与水相互作用时,腐植酸易发生溶解,导致褐煤中含氧官能团发生变化,进而引起褐煤表面性质发生改变.笔者从褐煤中的含氧官能团出发,以腐植酸为载体,重点研究了不同温度下褐煤腐植酸在水溶液中的溶解量,含氧官能团变化以及腐植酸溶解对褐煤表面性质的影响.

1 实验部分

1.1 实验煤样与设备

实验所用的煤样来自中国云南省昭通煤矿.煤样经过干燥后,先用颚式破碎机进行破碎,再用行星球磨机球磨 30 min.细磨处理后的褐煤物化性质分析如表 1 所示.由表 1 可以看出,褐煤水分和灰分较高,游离腐植酸含量高达 42.20%.

表 1 细磨处理后的褐煤样物化性质分析
Tab.1 Physical and chemical properties of the milled lignite

工业分析含量 / %				元素含量 / %					腐植酸含量 / %	
M _t	A _d	V _{daf}	FC _{daf}	C	H	O	N	S	总腐植酸	游离腐植酸
61.60	19.91	58.75	41.25	67.12	3.54	26.00	1.56	1.78	45.79	42.20

收稿日期:2016-06-01;修订日期:2016-08-19
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51674225)
通信作者:韩桂洪(1981—),男,河北昌黎人,郑州大学副教授,博士,主要从事矿物加工研究,E-mail:guihong-han@hotmail.com.

细磨处理后的煤样粒度采用显微镜法进行测定,其粒度累积分布曲线如图 1 所示.由图 1 可以看出,细磨煤样平均粒度 D_{50} 为 $1.821\text{ }\mu\text{m}$.采用红外光谱对褐煤进行了表面分析,结果如图 2 所示.红外光谱分析表明,褐煤中含氧官能团包括酚羟基、羧基等.

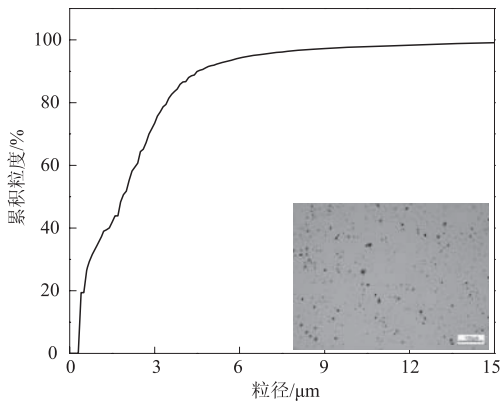


图 1 细磨处理后的煤样粒度分布
Fig.1 Particle size distribution of the milled lignite

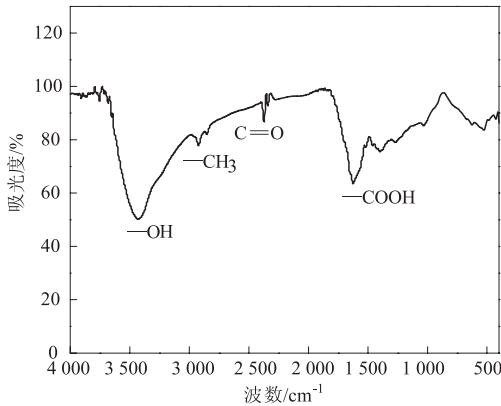


图 2 细磨处理后的煤样红外光谱图
Fig.2 FTIR of the milled lignite

1.2 褐煤中腐植酸的溶解

褐煤中腐植酸溶解实验条件:水溶液 $\text{pH} = 7$, 溶解温度为 $30 \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 研究实验流程如图 3 所示. 首先将 $\text{pH} = 7$ 的水溶液加热到设定温度, 再加入褐煤颗粒, 煤浆浓度为 3.33 g/L . 分别在溶解 $3, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120\text{ min}$ 时, 利用滤膜孔径为 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的移液器抽取褐煤浆中的溶液, 测定腐植酸含量、溶液 pH 和颗粒的 zeta 电位. 将浸泡后的褐煤进行过滤, 过滤后的煤样在真空干燥箱中 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行干燥. 干燥完毕, 装入试样袋, 放入真空干燥器中. 干燥后的煤样, 进一步进行表面表征.

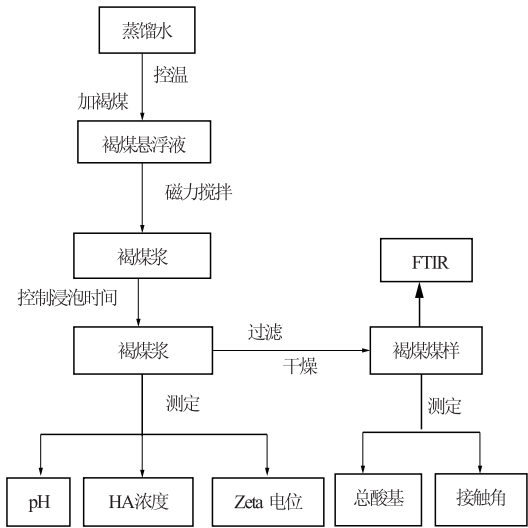


图 3 实验流程图
Fig.3 The flow chart of experiment

1.3 测试方法

1.3.1 溶解腐植酸的测定

采用紫外-可见分光光度法测定溶液中腐植酸的含量. 配制标准溶液所用的腐植酸来源于昭通褐煤^[5], 腐植酸的紫外可见光谱没有明显的特征峰. Novak 等^[6]发现, 从褐煤中提取的腐植酸在 $250 \sim 280\text{ nm}$ 的吸光度较大, 在 280 nm 处发生了电子跃迁, 存在一个肩峰. 笔者配制一系列浓度分别为 $0, 10, 15, 20, 25, 30, 35\text{ mg/L}$ 的腐植酸溶液, 以腐植酸浓度为横坐标, 以 280 nm 处的吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线如图 4 所示, 所得标准工作曲线的相关系数 R^2 为 0.9997 .

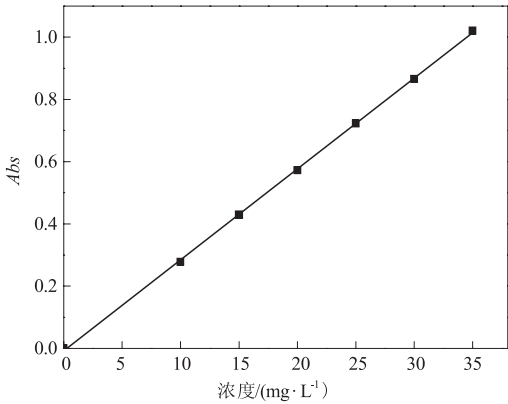


图 4 腐植酸的紫外可见标准工作曲线
Fig.4 The UV-visible standard curve of HA solution

1.3.2 FTIR 测定

红外光谱分析采用北京瑞利分析仪器公司生产的 WQF-510 型傅里叶变换红外光谱仪. 取 1 mg

的干燥煤样与 100 mg KBr 混合压制成薄片,再将薄片放入红外光谱仪进行测试.测试波数范围:4000 ~ 400 cm^{-1} ,扫描速率:0.55 cm/s .

1.3.3 总酸基的测定

称取约 50 mg 样品于锥形瓶中,加入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液 10 mL,随后加入 0.05 mol/L 的氯化钡溶液 25 mL,塞上橡皮塞,摇振 10 min,过滤,取滤液 25 mL 于 50 mL 的烧杯中,用 0.1 mol/L 的 HCl 电位滴定,终点为 pH = 8.4. 进行两个平行试验,同时做一个空白测定.测定结果采用如下公式:

$$n_T = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N_{\text{HCl}}}{G} \cdot \frac{35}{25},$$

式中: n_T 为总酸性基含量, mmol/g; V_2 为空白滴定时用酸体积, mL; V_1 为样品滴定时用酸体积, mL; N_{HCl} 为盐酸溶液的浓度, mol/L; G 为样品重量, g.

1.3.4 接触角测定

采用上海中晨数字技术设备有限公司生产的 JC2000D 接触角测定仪测定样品的接触角. 煤样经加压成型模具压制直径为 10 mm, 厚度约 3 mm 的具有压光平面的圆柱体试片, 然后进行接触角测定. 每个样品测定 5 次, 取平均值.

1.3.5 Zeta 电位的测定

取不同温度下溶解 30 min 的煤泥澄清液, 加入电泳池中, 采用电泳仪 (JS94H₂ 型微电泳仪, 上海中晨数字技术设备有限公司) 进行测定, 每个样品分别测定 5 次, 取平均值.

2 结果与讨论

2.1 褐煤中腐植酸的溶解

褐煤中含有大量的腐植酸, 实验中控制溶液 pH = 7, 温度分别为 30, 35, 40, 45, 50 $^{\circ}\text{C}$, 测定了不同温度条件下腐植酸含量随浸泡时间的变化规律, 实验结果如图 5 所示.

由图 5 可以看出, 随着浸泡时间的延长, 褐煤中腐植酸溶解量逐渐提高; 随着温度的升高, 腐植酸的溶出量也相应升高. 当浸泡温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, 浸泡时间为 120 min 时, 溶液中的腐植酸含量达到 15.636 mg/L. 上述结果表明, 当温度升高或溶解时间延长, 可以显著增加褐煤中腐植酸的溶解程度. 上述结果与现有研究中褐煤溶解规律一致^[7].

2.2 褐煤中含氧官能团的变化

分别采用红外光谱和化学滴定法对原煤和经过不同条件处理后的褐煤中含氧官能团进行测定, 结果分别如图 6 和图 7 所示.

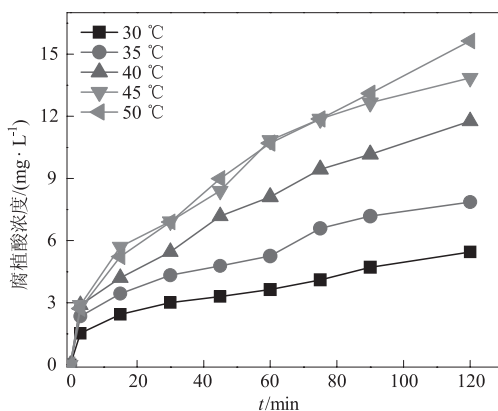


图 5 不同浸泡温度下褐煤中腐植酸的溶解

Fig. 5 Dissolution of HA in lignite under different soaking temperature

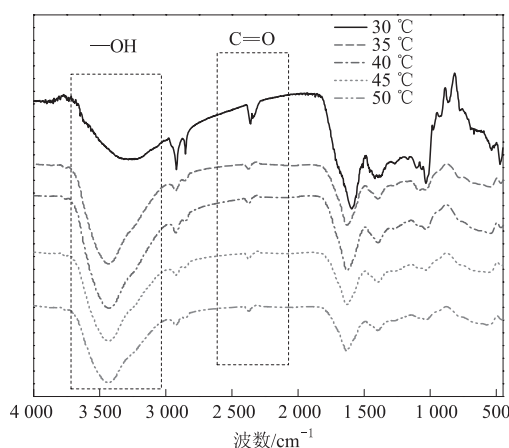


图 6 不同温度条件下褐煤的 FTIR 图

Fig. 6 FTIR of lignite under different soaking temperature

从图 6 可以看出, 原煤与经过不同温度溶解过后褐煤的红外光谱之间存在着明显的差异. 根据褐煤的化学基团在特定波数出的吸收谱带^[8], 褐煤红外光谱各个峰的归属分别为: 3 400 cm^{-1} 处为羟基的—OH 的伸缩振动峰; 2 922 cm^{-1} 处为脂肪碳基团; 1760 ~ 1680 cm^{-1} 处为羧基的伸缩振动峰.

图 7 为采用化学滴定法测定的浸泡后褐煤总酸基的变化. 由图 7 可以看出, 随着温度的升高, 总酸基 (酚羟基与羧基) 逐渐减少, 总酸基含量由 2.768 mmol/g 降到 2.431 mmol/g. 褐煤中含氧官能团的变化与不同温度下褐煤腐植酸的溶解情况紧密相关. 张营等研究表明^[9], 褐煤、腐植酸和提取腐植酸后褐煤的含氧官能团存在较大的差异, 含氧官能团含量大小依次为: 腐植酸、褐煤、提取腐植酸后褐煤的含氧官能团. 褐煤含氧官能团发生变化对褐煤的表面性质存在着很大影响^[10].

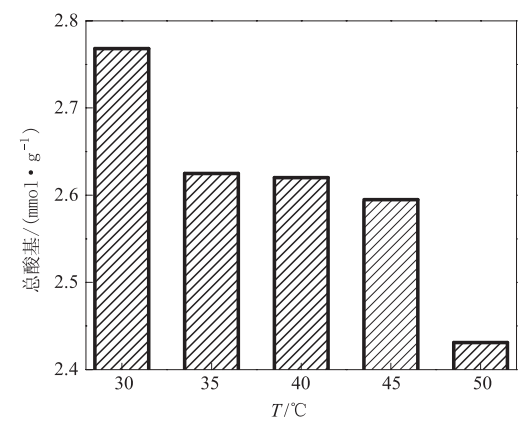


图 7 不同温度条件下褐煤中总酸基的变化

Fig.7 Total acid groups of lignite under different soaking temperature

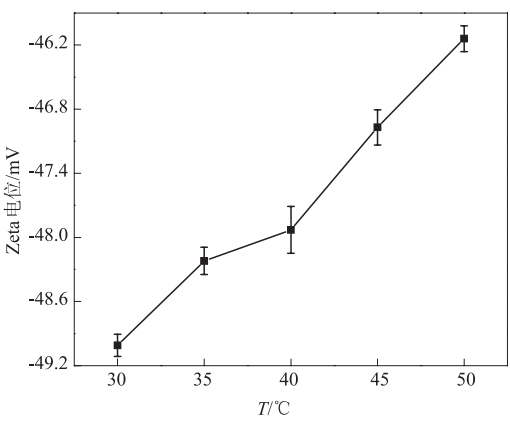


图 9 不同温度条件下褐煤的 Zeta 电位变化

Fig.9 Zeta-potential of lignite under different soaking temperature

2.3 褐煤表面性质的变化

接触角和 Zeta 电位是表征褐煤表面性质的重要指标.接触角是表征褐煤的亲疏水性的重要参数,接触角越小褐煤越亲水,越大则越疏水^[11].不同溶解温度条件下褐煤的接触角变化如图 8 所示.从图 8 可以看出,褐煤的接触角随着浸泡温度的升高而不断增加,从 100.75° 升高到 105.33°,而原褐煤的接触角只有 99.20°.结果表明,褐煤的亲水性随着温度的升高而逐渐降低.Zhang 等^[2]的研究也发现类似的结果,即随着溶解温度的升高,褐煤的接触角增大.Wang^[12]、刘文涛等^[13]研究表明,接触角与含氧官能团含量之间是线性相关的.

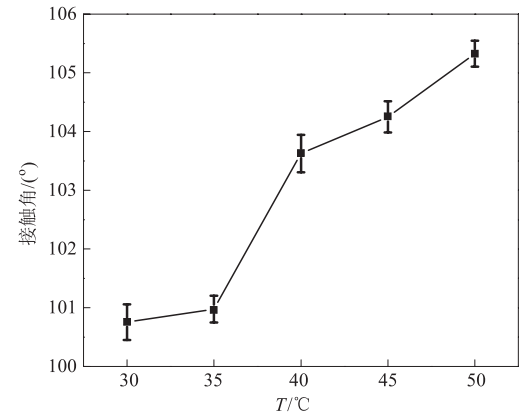


图 8 不同温度浸泡褐煤样的接触角变化

Fig.8 Contact angle of lignite under different soaking temperature

Zeta 电位是表征胶体颗粒表面电性的重要手段,也是判断颗粒分散性的重要参数^[14].不同温度溶解条件下,褐煤表面的 Zeta 电位变化如图 9 所示.

图 9 表明,随着温度的升高,褐煤的 Zeta 电位绝对值不断减小,由 -49.01 mV 到 -46.14 mV.这表明了褐煤表面电性减小,分散性降低.李敏的研究表明^[15],褐煤被氧化后,其 zeta 绝对值增加,这与本文的结论相一致.

从表面性质的变化可以得出,随着温度升高,腐植酸的溶解加剧,褐煤的含氧官能团减少,褐煤疏水性增大,颗粒间静电力减小.

3 结论

- (1)褐煤颗粒所处溶液化学环境不同,腐植酸溶解程度也随之发生改变.随着溶液温度升高或浸泡时间延长,褐煤中腐植酸溶解量逐渐提高.在溶液温度 50 °C,浸泡时间 2 h 时,腐植酸溶解量达 15.636 mg/L.
- (2)FTIR 和化学分析结果表明,随着溶液温度的提高,褐煤中含氧官能团,特别是总酸基的含量不断降低.
- (3)褐煤表面性质研究表明,溶解温度升高,褐煤含氧官能团减少,最终导致褐煤的表面性质发生变化.溶解温度升高,褐煤的接触角不断增大,Zeta 电位逐渐升高.腐植酸溶解对褐煤所处溶液化学环境以及颗粒自身分散稳定性产生了影响,将进一步影响褐煤后续加工利用过程.

参考文献:

[1] 王冲,董建勋,白向飞,等.褐煤深度脱水的实验研究[J].洁净煤技术,2012,18(1):49-52.
[2] ZHANG Y X, WU J J, WANG Y, et al. Effect of hydrothermal dewatering on the physico-chemical structure and surface properties of shengli lignite[J]. Fuel, 2016, 164: 128-133.

- [3] RACOVALLIS L., HOBDAI M. D, HODGES S. Effect of processing conditions on organics in wastewater from hydrothermal dewatering of low-rank coal[J]. *Fuel*, 2002, 81(10): 1369–1378.
- [4] 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.
- [5] 韩桂洪. 腐植酸基铁矿球团粘结剂的构效关系研究[D]. 长沙: 中南大学资源加工与生物工程学院, 2013: 15–18.
- [6] NOVAK F, SESTAUBEROVA M, HRABAL R. Structural features of lignohumic acids[J]. *Journal of molecular structure*, 2015, 1093: 179–185.
- [7] HUANG Y F, WANG W J, XING L J, et al. Exploring on aqueous chemistry of micron-sized lignite particles in lignite-water slurry: Effects of pH on humics dissolution [J]. *Fuel*, 2016, 181: 94–101.
- [8] OREM W H, NEUZIL S G, LERCH H E, et al. Experimental early-stage coalification of a peat sample and a peatified wood sample from Indonesia[J]. *Org Geochem*, 1996, 24(2): 111–125.
- [9] 张营, 冯莉, 宋玲玲, 等. 褐煤中腐植酸的提取及其含氧官能团的分析[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(24): 12146–12147.
- [10] 王永刚, 周剑林, 林雄超. 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): 182–187.
- [11] CHOUNG J, XU Z, SZYMANSKI J. An integrated approach for coal tailings management [J]. *Can J Chem Eng*, 2000, 78(4): 780–784.
- [12] WANG Y, ZHOU J, BAI L, et al. Impacts of inherent O-containing functional groups on the surface properties of Shengli lignite[J]. *Energ Fuel*, 2014, 28(2): 862–867.
- [13] 刘文涛, 唐新颖, 梁雯娜, 等. 聚乳酸的 ATRP 引发剂的合成与表征[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2014, 35(3): 31–34.
- [14] HUNTER R J. Zeta potential in colloid science: principles and applications [M]. New York: Academic Press, 1981: 198–276.
- [15] 李敏. 煤表面含氧官能团的研究[D]. 太原: 太原理工大学化学化工学院, 2004: 25–35.

Water-Soluble Characteristics and the Effects of Humic Acids on Micron-Sized Lignite

XING Longjie, HUANG Yanfang, WANG Wenjuan, HAN Guihong, LIU Jiongtian

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to make use of lignite, the dissolution of HA in lignite with the change of soaking temperature, and the content of total acid group, hydrophilicity and charge of lignite surface after dissolution was investigated. It was found that the capacity of dissolution of HA in lignite increase with the increase of soaking time and temperature. When soaking temperature was 50 °C, soaking time 2 h, the capacity of HA was 15.636 mg/L. The analysis of FTIR was used. And the lignite after dissolution was characterized. The total acid groups, contact angle and zeta-potential of lignite after dissolution were determined. This research showed that the oxygen-containing functional groups of lignite after dissolution decreased from 2.768 mmol/g to 2.431 mmol/g, the contact angle increased from 100.75° to 105.33° and the zeta-potential increased from -49.01 mV to -46.14 mV with the increase of temperature.

Key words: lignite; humic acids; dissolution; oxygen-containing functional groups; contact angle; zeta-potential