

徐龙君 刘成伦 鲜学福 著

突出区

煤分形结构与性质

TUCHUQU MEI FENXING JIEGOU YU XINGZHI

重庆大学出版社

TD713
X-481

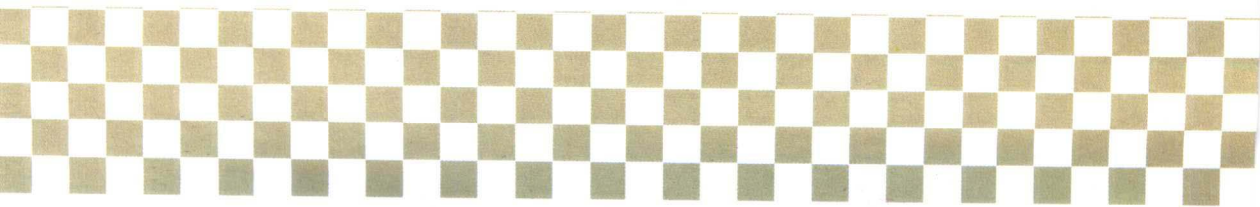
突出区

TUCHUQU MEI FENXING JIEGOU YU XINGZHI

煤分形结构与性质

徐龙君 刘成伦 鲜学福 著

重庆大学出版社



图书在版编目(CIP)数据

突出区煤分形结构与性质/徐龙君著. —重庆:重庆大学出版社, 2004. 6

ISBN 7-5624-3077-2

I. 突... II. ①徐... ②刘... ③鲜... III. ①煤突出—结构—研究
②煤突出—性质—研究 IV. TD713

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 046603 号

突出区煤分形结构与性质

徐龙君 刘成伦 鲜学福 著

责任编辑:李长惠 何 明 版式设计:李长惠

责任校对:任卓惠 责任印制:张立全

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:张鸽盛

社址:重庆市沙坪坝正街 174 号重庆大学(A 区)内

邮编:400030

电话:(023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn (市场营销部)

全国新华书店经销

自贡新华印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:13 字数:240 千

2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月第 1 次印刷

印数:1—1 000

ISBN 7-5624-3077-2/TD·13 定价:45.00 元



本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有 翻印必究

内 容 提 要

本书系统地研究了突出区煤的大分子结构、孔隙结构、吸附特征和电性质,并探讨这些结构及性能参数与突出危险性的关系,同时还分析了煤和突出区煤的吸附性质、导电参数、介电常数的分形特征,丰富和发展了传统煤化学及煤电介质物理学的内容。

本书可作为煤化工、矿物加工工程等专业研究生“高等煤化学”课程的教学参考书,也可供从事煤化学(化工)的研究人员及其他相关人员参阅。

NEIRONG TIYAO

煤与瓦斯突出是煤矿井下一种极其复杂的动力现象,是威胁煤矿安全生产的严重自然灾害之一。煤与瓦斯突出除主要决定于瓦斯和地应力状态外,还取决于能够聚集和突然释放煤体应变能和瓦斯潜能的煤结构。关于突出煤的结构,有人用结构物理学方法研究发现其有结

构异常,并且煤大分子形成“流体似球状结构”,但未从分子水平上来讨论这种结构的化学组成。因此很有必要以突出区煤为研究对象对其进行深入的研究。因为物质的性质是由其结构所决定的,所以本书将着重从煤的超细结构(大分子结构、孔隙结构)出发,研究突出区煤的结构、吸附性质和电性质,为从本质上认识突出发生的条件,并为预测突出潜在危险性提供理论上的依据,以达到预防瓦斯灾害的目的。此外,由于煤的加工和综合利用是今后相当一段时间里研究的重点,还从煤的结构和性质出发研究了煤在处理废水上的应用。

自从1984年Bale和Schmidt首先将分形几何理论用于煤结构特征的研究以来,研究者们采用了多种分析方法和实验手段对煤或焦炭微孔表面分形维数等进行了广泛深入的讨论,取得了丰硕的成果。近年来人们在多孔物质吸附的部分模型中引入了分形维数,并认为非晶态材料等的导电性质和介电性质可能具有分形特征。为此,本研究要在对煤吸附性质和电性质进行全面细致分析的基础上,探讨煤吸附甲烷的动力学方程以及分形Langmuir模型和Freundlich公式,考察外加电场对煤吸附甲烷的影响,并对煤的导电性质和介电性质的分形特征进行探究。

全书为8章。第1章为突出区煤的大分子结构,第2章为突出区煤的孔隙结构特征,第3章为突出区煤的吸附特征及其应用,第4章为分形吸附模型及Langmuir方程的应用,第5章为突出区煤及其充甲烷后的介电特征,第6章为煤介电性质的分形特征,第7章为突出区煤及其充甲烷后的导电性,第8章为煤导电性质的分形特征。本书介绍的内容涉及到煤物理化学、煤电介质物理学、分形几何理论、矿山安全等学科,丰富了煤化学的内容,并可为预测和防治矿井瓦斯突出提供理论依据。其中1.1和1.3执笔人为徐龙君、鲜学福,1.2,3.4~3.6和第4章执笔人为刘成伦,其余内容执笔人为徐龙君。

由于作者知识水平有限,疏漏和不妥之处在所难免,恳请各位读者批评指正。

前言

QIANYAN

目 录

第 1 章 突出区煤的大分子结构	1
1.1 概述	1
1.1.1 煤大分子的基本结构特征	2
1.1.2 煤的化学结构模型	3
1.1.3 非晶煤结构特征	4
1.1.4 煤大分子结构与突出危险性的关系	5
1.2 突出区煤的大分子结构特征	6
1.2.1 煤样的制备	6
1.2.2 突出区煤的化学组成和基本性质	8
1.2.3 镜质组煤样的红外光谱分析	13
1.2.4 镜质组煤样的 X 射线衍射分析	16
1.3 突出区煤大分子结构与突出危险性的关系	18
1.3.1 变质程度与突出危险性的关系	19
1.3.2 煤大分子结构特征与突出危险性的关系	20
第 2 章 突出区煤的孔隙结构特征	21
2.1 煤和突出煤孔隙结构研究现状	21
2.1.1 煤的孔尺寸分布、孔体积和表面积	21
2.1.2 突出煤的显微结构特征	22
2.1.3 煤和焦炭的孔结构模型	22
2.2 突出区煤的孔容和孔径分布	24
2.2.1 分析测试方法	24
2.2.2 突出区煤的孔隙率	25
2.2.3 突出区煤的孔容和孔径分布	27
2.3 突出区煤的比表面积	36
2.3.1 分析测试方法	36
2.3.2 突出区煤的比表面积及其变化规律	37

2.3.3	试样煤的比表面积分布	39
2.3.4	酸洗对煤孔隙结构(表面积)的影响	40
2.4	煤微孔表面的分形维数	42
2.4.1	分形几何理论概述	42
2.4.2	确定煤分形维数的方法	43
2.4.3	煤微孔表面的分形维数	48
2.4.4	突出区煤的分形维数	54
2.5	煤的孔隙结构特征与突出危险性的关系	58
第3章	突出区煤的吸附特征及应用	61
3.1	突出区煤对甲烷(瓦斯)的吸附	61
3.1.1	概述	61
3.1.2	实验研究方法	63
3.1.3	突出区煤吸附甲烷特性上的差异	65
3.1.4	煤吸附甲烷的动力学	67
3.1.5	煤解吸甲烷的动力学	70
3.2	外电场对煤吸附甲烷特征的影响	72
3.2.1	恒电场作用下煤吸附甲烷特征的研究	72
3.2.2	交变电场作用下煤吸附甲烷的特征	78
3.3	突出区煤对碘和溴的吸附特征	83
3.3.1	煤对电子受体物质的吸附	83
3.3.2	实验研究方法	85
3.3.3	煤对碘的吸附规律	87
3.3.4	碘吸附对煤结构的影响	89
3.3.5	突出区煤对溴的吸附	89
3.3.6	煤对电子受体物质的吸附机理	91
3.3.7	煤吸附碘后导电性的变化	91

3.4	煤对 CO_2 、 N_2 和 H_2 的吸附	93
3.4.1	煤对 CO_2 和 N_2 的吸附	93
3.4.2	煤对二元混合气体的吸附特征研究	95
3.5	煤吸附性质的应用	97
3.5.1	煤对金属离子的吸附(化学吸附)	98
3.5.2	煤吸附性质在处理废水中的应用(物理吸附)	99
3.6	煤层气污染控制及其资源化利用的研究	103
3.6.1	概述	103
3.6.2	关于煤层气对环境的影响问题	104
3.6.3	煤的吸附性质与煤层气的抽放	105
3.6.4	关于煤层气的净化与浓缩	107
第4章	分形吸附模型及 Langmuir 方程的应用	109
4.1	概述	109
4.2	分形 BET 模型	110
4.3	分形 Henry 定律	111
4.4	分形 Langmuir 模型	111
4.4.1	压力极低时的 Langmuir 分形模型	111
4.4.2	分形 Langmuir 经验模型	112
4.5	分形 Freundlich 公式	114
4.6	分形 FHH 等温式	115
4.7	Langmuir 方程的应用	117
4.7.1	描述电解质溶液电导率与浓度间的关系	117
4.7.2	描述岩盐溶解的动力学	120
4.7.3	描述岩石从溶液中吸附 Zn^{2+} , Pb^{2+} 的动力学	120
4.7.4	描述表面活性物质溶液吸附量与浓度的关系	125

第 5 章 突出区煤及其充甲烷后的介电特征	127
5.1 突出区煤样的介电常数及介质损失角正切	128
5.1.1 煤样的制备	128
5.1.2 测试原理和方法	128
5.1.3 煤的复介电常数和介质损失角正切	130
5.1.4 煤的静态介电常数和光频介电常数	134
5.2 突出区煤的复折射率和复传输系数	136
5.3 煤的电极化现象	138
5.3.1 煤样制备及实验方法	138
5.3.2 煤及其充甲烷后在直流电场中的极化特征	139
5.3.3 煤在交变电场中的极化特征	149
第 6 章 煤介电性质的分形特征	153
6.1 概述	153
6.2 煤电极化性质的分形特征	153
6.3 煤介电常数的分形特征	155
6.3.1 无序材料介电响应分形特征研究概况	155
6.3.2 煤介电常数的分形特征	157
6.4 煤介质损失角正切的分形特征	160
第 7 章 突出区煤及其充甲烷后的导电性	161
7.1 煤和充甲烷煤在低压下的导电性(50 ~ 225 V)	162
7.1.1 样 A 的直流导电性	162
7.1.2 样 A 的交流电导性	168
7.1.3 关于其他煤样导电性的讨论	169
7.2 影响煤导电性的因素	170
7.2.1 焦耳热、矿物质、堆密度、粒度对煤导电性的影响	170

7.2.2 频率对煤导电性的影响	174
7.2.3 温度对煤导电性的影响	176
第8章 煤导电性质的分形特征	179
8.1 概述	179
8.2 非晶态材料导电性质分形解释的研究现状	179
8.3 煤电导率的分形特征	181
参考文献	185

第1章

突出区煤的大分子结构

1.1 概 述

煤是一种组成和结构十分复杂的、含无机矿物质和金属有机络合物的、不均一的有机大分子化合物,是一种含有各种孔隙的碳基材料。煤与瓦斯突出是煤矿井下一种极其复杂的动力现象,是威胁煤矿安全生产的严重自然灾害之一;它除主要取决于瓦斯和地应力状态外,还取决于能够聚集和突然释放煤体应变能和瓦斯潜能的煤结构。关于突出煤的结构,有人借用结构物理学方法研究发现其结构异常,煤大分子形成“流体似球状结构”,但至今未报道从分子水平上来讨论这种结构的化学组成。

煤的孔隙结构是由其大分子结构所决定的,而煤的吸附性质和电性质等又与其超细结构有关,同时煤的结构和性质对煤炭开采、洗选、加工和综合利用等都有很大的影响。从分子水平上研究煤与瓦斯突出区煤的结构特征,并探讨突出区煤的孔隙结构特征、吸附特征和电性质的变化规律,有助于认识突出发生的条件及用电测法预测突出潜在的危险性。

1.1.1 煤大分子的基本结构特征

煤大分子中除含有缩聚芳香稠环外,还含有多种杂原子团。研究表明^[1~10],煤中含氮原子团主要为吡啶、氧化吡啶和吡咯等与苯、环己烷的并合物和取代物;含氧原子团主要为酚羟基、醇羟基、甲氧基和羰基以及呋喃酮等形式,含硫原子团主要有硫茛和硫茛两种并合方式。各种杂原子团的含量均随变质程度的升高而有规律地变化。

煤的 IR、NMR、氧化及高真空热解均已证实煤基本结构单元中连着烷基侧链。煤中的烷基侧链主要为甲基,不同煤中烷基侧链的平均碳原子数随煤阶的升高而减小,甲基碳占烷基碳的比例随煤阶的升高而略有增加^[6]。但 Solum^[10]认为,随煤阶的升高减少的脂肪碳主要是亚甲基和次甲基,甲基和四价碳原子几乎不变。最近的研究表明^[11],煤中存在多亚甲基。

煤中主要的化学键为共价键,也存在离域 π 键,如腐殖煤中羰基与多共轭体系(芳香稠环)相连形成更大的共轭结构^[12]。煤中还存在电子授受 π 键,Marzec^[13]认为煤大分子结构由大分子相和包藏于其中孔内的分子相之间通过 EDA 键连接而成。煤中亦存在离子键^[14,15]。煤大分子中氧键合对煤的结构和性质有很大的影响^[16~19],它用于连接拓扑上较远但空间上较近的网络碎片,也可用来解释煤高的 T_g 和玻璃性质。氢键和范德华力^[6,19,20]是煤中主要的非化学键键合作用力。

煤的芳碳率 f_a 随煤阶的升高基本上呈直线增加,只是 C 的质量分数(记为 $\omega(C)$)为 86% 左右时取得一个相对极大点, $\omega(C)$ 超过 90% 后 f_a 急剧增大, $\omega(C)$ 为 95% 时 f_a 已接近或等于 1^[6,10,21,22]。Jurkiewicz 等^[22]通过交叉极化核磁共振法确定了煤的 f_a ,并发现 f_a 与煤的挥发分 $\omega(V)$ 有关:

$$f_a = 1 - 4.7 \times 10^{-3} \omega(V) + 1.5 \times 10^{-2} \sin \left(2\pi \omega(V)/26 \right), \omega(V) \leq 40\% \quad (1.1)$$

$$f_a = 0.808 - 9.2 \times 10^{-3} (\omega(V) - 40), \omega(V) > 40\% \quad (1.2)$$

芳氢率 $f_a(H)$ 随煤化程度加深而增大, $\omega(C) > 90\%$ 后 $f_a(H) > 0.5$ 。采用 NMR 法可求得煤的 f_a 和 $f_a(H)$,与元素分析结果结合可计算出 $n(H_{ar})/n(C_{ar})$ 值,然后根据平均多核芳环大小与 $n(H_{ar})/n(C_{ar})$ 和连结度的关系^[23],便可估计煤的平均多核芳环的大小。

缩合环指数定义为 $2(n(R) - 1)/n(C)$,它与 f_a 之间有以下关系:

$$f_a = 2 - n(H)/n(C) - 2(n(R) - 1)/n(C) \quad (1.3)$$

随着变质程度的升高, $2(n(R) - 1)/n(C)$ 缓慢增大,在 $\omega(C)$ 为 86% 左右取得一极小值,到 $\omega(C)$ 为 90% 后急剧增大^[21]。

1.1.2 煤的化学结构模型

煤的化学结构模型是考虑了煤的各种性质参数和必要的假设后提出的。研究者们先后提出了几十个模型,主要的有以下几个。

(1)三维化学交联网络模型 煤为聚合物已被公认,但对其网络结构是由缠绕或是化学键连接在一起仍存在分歧。Lazzerov 等^[24]认为网络间靠化学键交联连接,煤的热塑性为网络解聚(化学键断裂)所致; $\omega(\text{C})$ 在 85%~88% 间煤中交联数目最少而使得煤的许多性质发生突变。Zharova 等^[25]和 Bychen^[26]的研究也支持了上述观点。鉴于此,Lucht 等^[27]提出了煤大分子的三维交联网络模型,认为煤是芳香环簇以化学键连接而成的网络,有部分簇溶解于网络之中,包藏于网络中的簇可以 2 个、3 个地交联在一起。X 射线衍射、化学降解已证实煤中存在芳香和氧化芳香环簇。该模型成功地解释了煤大分子基质为什么不可溶及煤蠕变极值现象。

(2)Krevenlen 模型^[28] 该模型是 20 世纪 60 年代前具有代表性的一个。其特点是缩合芳环数多,最大部分有 11 个苯环。不足之处在于缺乏亚甲基、醚键等桥键。

(3)Given 模型^[29] 该模型正确反映了年青烟煤中没有大的缩合芳香核(主要为萘环),分子呈线性排列,有空间结构、氢键和氮杂环。不过该模型缺乏硫结构、醚键和次甲基键。

(4)Wiser 模型^[30] 该模型是迄今为止比较全面、合理的,它基本上反映了煤大分子结构的现代概念,可解释煤的液化和其他化学反应特征。Jurkiewicz^[31]根据 Van Veleck 理论,计算出非平面的 Wiser 模型的 NMR 线二次矩和对应的弛豫时间 T_2 ,发现 T_2 与实验测得的褐煤、烟煤的 NMR Gauss 组分的 $T_2^{[24,25]}$ 相符合,进一步说明 Wiser 模型是合理的。

(5)Hüttinger 模型^[14] Hüttinger 等根据元素分析、热解实验、滴定分析的结果,并利用相似煤的文献数据外推,提出了 Rheinische 褐煤的结构模型,如图 1.1 所示。该模型最突出的特点是考虑了几个结构单元间的连接,并率先在模型中引入了金属离子,使之更加接近煤的真实结构。该模型满足空间填充,适于结构向空间延伸,可解释煤的热解和氢键特征。

(6)Spiro 空间填充模型^[34,35] Spiro 根据 Pauling 参数和煤的实验参数(如化学组成、芳香度及环指标等)按 $10^8:1$ 比例设计出了各煤阶煤的空间填充模型。该模型不仅对洞察煤化过程有独到之处,而且可推断烟煤热分解和塑性产生的机理。

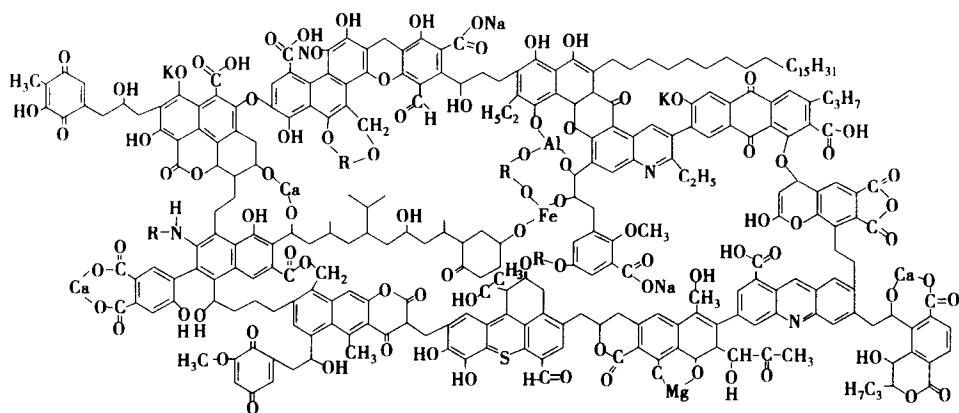


图 1.1 Hüttinger 模型(褐煤)

1.1.3 非晶煤结构特征

煤的化学结构模型可反映出煤大分子的化学组成和结构,但不能描述煤的物理结构和分子间的联系,为此人们提出了多种物理结构模型,如胶态分子团模型^[36]、Hirsch 模型^[37]、Vahrman 三维结构基质模型^[38]、Oberlin 超细空间结构模型^[39]、Marzec 大分子相-分子相模型^[13]、Given 两相模型^[40]、Krichko 自相关多体结构模型^[20]、Nishioka 缔合模型^[41]和非晶结构模型(微晶模型)^[21]等。对上述模型已有较多的评述,在此仅讨论煤的非晶结构特征。

研究表明^[42], $\omega(\text{C})$ 高达 90% 的煤其结构有序畴尺寸仅 0.8 nm 左右,因此对中低阶煤其结构为多元非晶态,是非晶体^[19,21,43~46],符合微晶模型。煤中存在紧密堆积和分散两种形式的微晶,微晶参数与煤化程度有关。一般说来,从长焰煤到无烟煤到超无烟煤, L_c , L_a 和 N 均随变质程度的升高而增大, d_{002} 随煤化程度的加深而减小,最后接近石墨的值^[47~49]。同时每层上的芳环数也随 $\omega(\text{C})$ 的升高而增大。煤焦的微晶参数与原煤的变质程度有关,即随原煤 $\omega(\text{C})$ 的增大,相应煤焦的 L_c , L_a 和 N 增大, d_{002} 减小,表明煤成焦时芳香结构未发生多大的变化^[50]。

煤中存在 γ 带早在 50 多年前业已发现,在此做一简要讨论。 γ 带位于 X 射线衍射(002)带内,在 $\sin\theta/\lambda \approx 1 \text{ nm}^{-1}$ 处^[51]。国内学者的研究也证实了这一点^[48,52],只是微组分 γ 带位置比文献^[51]值略大。 γ 带是壳质组中芳香层的不规则堆垛产生的,也可能是层的弯曲或芳香体系边缘的许多脂肪链的堆积引起的。

非晶态固体的特点是短程有序,长程无序,重要的结构参数有 4 个^[46]:最近原子的平均距离 r_1 ,原子的平均位移 σ ,配位数 n_1 和有序畴尺寸。目前对煤的非晶结构研究较少,表 1.1 中列出了煤的部分非晶参数^[21,45,53],其中 VL,FL,EL 分别为一种低阶煤镜质组、丝质组和稳定组。由表 1.1 可见,不同煤阶煤的 r_1 和 n_1 都有随变质程度升高而减小的趋势,但结果较为分散,这是煤结构复杂性所致;配位数 n_1 在 3 和 4 之间,表明煤中存在 sp^2 和 sp^3 C 两种形式;同一种煤的不同微组分,其非晶参数基本上满足丝质组 < 镜质组 < 壳质组。

表 1.1 煤大分子的非晶参数(除配位数外均为 nm)

煤样 $\omega(C)/\%$	85.72	88.62	89.12	90.38	91.94	92.36	VL	FL	EL
r_1	0.147	0.146	0.145	0.143	0.143	0.143	0.147	0.145	0.149
n_1	3.67	3.29	3.36	3.60	3.57	3.29	/	/	/
10σ	0.148	0.144	0.140	0.124	0.120	0.112	/	/	/

1.1.4 煤大分子结构与突出危险性的关系

研究表明,煤层突出危险性与煤的变质程度有关。突出危险性统计概率 P 与挥发分之间存在下述关系: $P = 0.052\omega(V) - 0.0014\omega^2(V) - 0.145$, 即当挥发分大于 35% 时突出概率很小;砂岩中炭质掺杂物的变质程度与掺杂物厚度有关,因此也可通过与煤层埋藏深度相同的砂岩中炭质掺杂物的厚度及其 $\omega(V)$ 来推测煤的突出危险性。煤与瓦斯突出次数与煤的变质程度之间存在一个统计关系,如前苏联 1970 年发生的突出次数中,焦煤最多,其次是瘦煤、无烟煤和肥煤,长焰煤未发生突出,不过目前已有褐煤发生突出的记录。突出危险带、突出危险煤层煤的分子结构有序性由于地质构造作用的影响而减小,如具有潜在危险性的无烟煤 L_a 在 2 nm 左右,红外光谱中出现了脂肪族 CH_2 , CH_3 的 2920 cm^{-1} 带;而对无危险性无烟煤 L_a 为 4 nm 左右,红外光谱中基本上不存在 2920 cm^{-1} 带。

区域变质使煤的分子结构逐渐有序化,脂肪簇数目减小, $\omega(C)$ 为 84% ~ 95.5% 的煤形成流体似球状结构^[54], 当 $\omega(C)$ 为 88% ~ 92% 时这种结构变得非常完善,具有这种结构的煤发生突出的概率最大。在区域变质背景上的动力变质使煤形成了具有很大大数目的碎裂高分子和不连贯的 σ 链迁移结构, σ 链在煤与瓦斯突出的初始阶段起着主要作用。

南桐煤 f_a 与 $2 \frac{n(R)-1}{n(C)}$ 的关系表明^[55], 实验点不在半径 0.018 6、圆心

(0.395, 0.903) 的圆形区域内为突出危险煤。栗原一雄等认为, 突出煤的煤化程度高于非突出煤。

综上所述, 通过对突出煤和非突出煤在大分子结构上差异的分析, 并根据实验结果与发生突出的实际情况间统计规律的研究, 可得出煤的大分子结构和突出危险性之间有一定的关系。

另外, 前苏联学者在用电子顺磁共振法测定的自由基浓度预测煤与瓦斯突出潜在危险性方面进行了比较细致的工作。研究发现, 自由基浓度大于 $1.5 \times 10^{20} \text{ spin} \cdot \text{g}^{-1}$ 或线宽 $\Delta H = 4 \sim 9 \text{ G}$ 时的煤具有突出危险性, $N_s < 1.0 \times 10^{20} \text{ spin} \cdot \text{g}^{-1}$ 或线宽为 $0.7 \sim 2 \text{ G}$ 时的煤没有突出危险性, 而 N_s 在 $(1 \sim 1.5) \times 10^{20} \text{ spin} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间的煤可能发生突出。

1.2 突出区煤的大分子结构特征

煤的孔隙结构是由其大分子结构所决定的, 它是理解和掌握煤层内瓦斯赋存和运移规律的基础。同时, 已有的研究还发现了突出煤的结构异常^[56]。因此, 很有必要从分子水平上研究突出危险区煤的大分子结构特征, 以便更好地认识和预防煤与瓦斯突出。

1.2.1 煤样的制备

本研究的突出区煤样采自四川省芙蓉矿务局白皎煤矿 20112 煤巷, 该巷道于 1995 年 1 月 22 日发生煤与瓦斯突出, 突出煤 190 t, 瓦斯 5 010 m³。样品采集时在突出点边缘及离突出点 100 m 范围内, 采样点分布及样品编号示于图 1.2。掘进方向为 G→F→E→D, 停掘, 从 E→H→I, 然后从 D→B→C, 样 A 为突出孔洞边缘采集的, C 为正在掘进中。

煤的大分子结构研究都是针对其有机质进行的, 然而煤中的有机质也不是单一的一种物质, 往往是由多种显微组分组成。煤的显微组分一般可分为三大类: 丝质组(惰质组)、镜质组、壳质组(稳定组)。不过, 3 种微组分中只有镜质组在整个成煤过程中是比较有规律地渐进变化, 故研究煤的分类及有机大分子结构时一般都采用镜质组试样, 因此对煤大分子的研究时必须进行微组分的分离。

本次研究煤样的工业分析和密度测定结果列于表 1.2。由表 1.2 可看出, 试样煤的水分与采样点外露的时间有关, 样 C 是正在掘进时采集的, 水分含量最低; 所

有煤样的灰分较高,挥发分均大于 10%,因此属于低阶无烟煤。

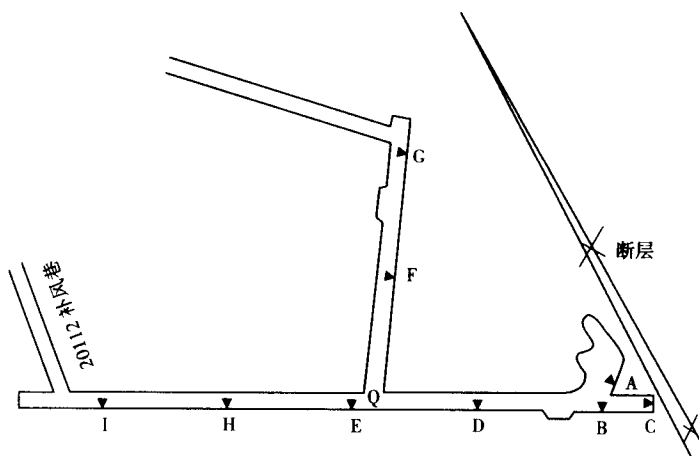


图 1.2 采样点分布及样品编号

表 1.2 煤样的工业分析和密度(ρ_1 为真密度, ρ_2 为假密度)

煤样	A	B	C	D	E	F	G	H	I
$\omega(W_f)/\%$	0.37	0.32	0.25	0.36	0.50	0.55	0.48	0.44	0.48
$\omega(A_d)/\%$	24.49	25.28	22.68	28.40	27.76	29.59	23.50	28.99	29.28
$\omega(V_{daf})/\%$	11.15	10.95	11.21	11.14	12.29	12.18	12.00	11.62	11.88
$\rho_1/(g \cdot cm^{-3})$	1.665	1.672	1.643	1.704	1.698	1.714	1.654	1.710	1.712
$\rho_2/(g \cdot cm^{-3})$	1.552	1.573	1.550	1.612	1.624	1.620	1.560	1.630	1.631

煤中显微组分的分离与富集,研究者做了大量的研究工作,目前用得较多的为密度法。密度法常用的重液可分为两类:有机重液(如 CCl_4 、 C_6H_6 、 $CHBr_3$)、无机重液(如 $ZnCl_2$ 、 $CsCl$ 等)。鉴于上述物质具有毒性或有较强的腐蚀性,本研究采用吉林省冶金研究所研制的新型 ZY-1 重液(浅黄色透明液体,无机高分子络合物,无毒性,无刺激性,不溶解煤中的有机质,基本无腐蚀性,相对密度 1.10 ~ 2.80 范围内可用水调节,运动粘度小于 $ZnCl_2$ 重液,极易润湿煤,分层时间短,浮物易于捞取,易于过滤和清洗,常温下不易挥发,可以回收反复利用),按手选剥离、破碎、脱矿(盐酸+氢氟酸)、预分离、制备性分离等步骤,对样 A, C, E, G, I 进行了微组分分离,得到的镜质组样编号与原煤编号相同,结果示于表 1.3(其中镜质组体积分数委托四川省煤田地质研究所测定)。