

微波辐射下神木-府谷烟煤有机质的溶出规律及组成结构

位艳宾^{1a,2}, 季剑波^{1a}, 徐彦红^{1b}, 魏贤勇², 宗志敏²

(1. 徐州工业职业技术学院 a. 化学工程学院; b. 江苏省橡胶循环利用工程研发中心, 江苏 徐州 221140;
2. 中国矿业大学 化工学院; 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116)

摘 要:提高煤中有机质的可溶性,从分子水平上了解煤中可溶有机质的组成结构,是实现煤炭资源高效清洁利用的关键性科学问题.本文在微波辐射下对神木-府谷烟煤(SFBC)进行溶剂萃取,考察了微波辐射功率、辐射时间以及溶剂类型对 SFBC 萃取过程的影响,并利用气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)分析了萃取物的组成.结果表明:微波辐射 40 min 时, SFBC 的萃取率随微波功率的提高而降低,微波辐射 10、20 和 30 min 时, SFBC 的萃取率随微波功率的提高呈先增加后减小的趋势; SFBC 的萃取率与溶剂的介电常数有关,在介电常数较小的四氢呋喃中萃取率最高(5.6%);萃取物主要由脂肪烃和芳烃组成,推测脂肪烃和小分子的芳烃较易从煤的大分子网络中游离出来.

关键词:微波辐射;神木-府谷烟煤;GC/MS 分析;有机大分子

中图分类号: TQ530

文献标志码: A

煤是极其珍贵的化石资源,深入了解煤的组成结构是煤炭资源高效清洁利用的重要前提.溶剂萃取可以将煤、重质油和油页岩等重质碳资源分离成若干组成比较简单的萃取物,是研究煤的组成结构^[1-2]和以煤为原料获取高附加值有机化学品^[3-4]的重要手段.

煤的溶剂萃取研究是近几十年来煤化学研究的热点之一,各国学者做了大量的研究工作.吡啶、乙二胺和环己酮等极性溶剂可以和煤中的大分子形成强烈的化学作用,有效地削弱煤分子间的作用力,因而对煤有较高的萃取率^[5-8].饭野雅首先发现 CS₂/NMP 混合溶剂具有优良的协同溶煤能力^[9],山东枣庄烟煤在该混合溶剂中的萃取率高达 77.5%^[10],但是低阶煤在该混合溶剂中的萃取率并不高^[11].Zong 等^[12]认为这种协同效应与 CS₂ 与 NMP 之间的 $\pi-\pi$ 作用有关.其他混合溶剂也具有较好的溶煤能力.例如,南非 Upper Freeport 煤在甲苯-NMP 和环己酮-NMP 混合溶剂中的萃取率分别为 46% 和 59%,而在 NMP 单一溶剂中的萃取率仅为 18%^[13].

研究和开发借助微波^[14-17]、超临界流体^[18]和超声波^[19]等有别于传统索氏萃取的新的煤萃取技术,实现温和条件下煤中大部分有机质的可溶化,进而利用多种现代分析手段可望从分子水平上了解煤中各族组分确切的分子结构,解决煤科学领域中的世界难题.微波辅助萃取,其原理是不同物质的介电常数不同,对微波能的吸收程度也不同,由此产生的热量和传递给周围环境的热量也不同.在微波场中,吸收微波能力的差异使基体物质中的某些区域和萃取体系中的某些组分被选择性加热,从而使被萃取物质从基体或体系中分离出来,进入到介电常数小、微波吸收能力较差的萃取剂中.其主要特点是:快速、节能、节省溶剂、污染小,而且有利于萃取热不稳定的物质,避免长时间的高温引起物质的分解,特别适于处理热敏性组分或从天然物质中萃取有效成分.

考察了在微波辐射下神木-府谷烟煤(SFBC)的溶剂萃取,比较了微波辐射时间、微波功率和溶剂类型对 SFBC 萃取率的影响,用 GC/MS 分析萃取物的组成结构,并对煤中有机质的溶出规律进行了探讨;以

收稿日期:2016-05-17;修回日期:2016-09-28.

基金项目:国家 973 计划项目(2011CB201302);国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金(51221462);江苏省自然科学基金面上项目(BK20161166);徐州工业职业技术学院科学技术项目(XGY201411).

第 1 作者简介(通信作者):位艳宾(1981-),女,山东聊城人,徐州工业职业技术学院讲师,博士,研究方向:重质碳资源的高效利用、天然药物活性成分的提取分离, E-mail: weiyabin2006@163.com

期揭示 SFBC 可溶有机质中各族组分的分布规律,为 SFBC 的精细分离、高效转化和综合利用提供科学依据.

1 实验部分

1.1 仪器、溶剂与煤样制备

实验所用仪器包括美国 CEM 公司生产的 Discover 型单模微波反应器、德国 Startrius 公司生产的 BP110S 型电子天平,瑞士 Büchi 公司生产的 R-134 型旋转蒸发器,上海医用恒温设备厂生产的 DZF-3 型真空干燥箱和美国惠普公司生产的 HP 6890/5973 型气相色谱/质谱联用仪(GC/MS).所用溶剂均为市售分析纯试剂,使用前通过蒸馏精制.

选用 SFBC 作为本研究用煤样,该煤样的工业和元素分析结果见表 1.将煤样研磨至过 200 目筛,在 80 °C 下真空干燥 24 h,取出置于充氮的干燥器内保存备用.

表 1 SFBC 的工业分析和元素分析

工业分析/(wt %)			元素分析/(wt %, daf)				St. d
M _{ad}	A _d	V _{daf}	C	H	N	O	
10.19	6.50	37.66	80.53	4.80	0.89	13.41	0.37

1.2 微波辐射下 SFBC 的萃取及萃取物的分析

将 1 g 煤样、30 mL 溶剂和磁子加入到内体积为 80 mL 的微波反应罐中,在指定的功率下微波辐射一定时间,萃取完毕后冷却,过滤.蒸除滤液中的大部分溶剂后用 GC/MS 分析.以萃取物的重量占无灰干基煤样的百分比作为萃取率(EY).

2 结果与讨论

2.1 微波功率和时间对萃取率的影响

以 CS₂ 为萃取溶剂,SFBC 为研究对象,考察了微波辐射功率和辐射时间对 SFBC 萃取率的影响.如图 1 所示,在各个设定功率下,萃取率随抽提时间整体呈增加趋势.微波功率为 150 W 时,萃取率在前 30 min 上升的趋势比较缓慢,30 min 之后上升趋势较明显,在 40 min 时超过 180 W 和 210 W 时的萃取率,达到最大值.微波功率为 180 W 和 210 W 时,萃取率呈先下降后缓慢增加的趋势;在前 33 min,萃取率比功率为 150 W 时的萃取率高.微波功率为 240 W 时,SFBC 的萃取率在各个时间段均最低,推测原因可能是功率过大导致短时间内温度急剧上升,造成煤分子间的聚合等作用,使煤的萃取率降低.在保证高萃取率的基础上,从节能和省时两方面考虑,本研究选取微波辐射功率 180 W、辐射时间 30 min 作为实验条件.

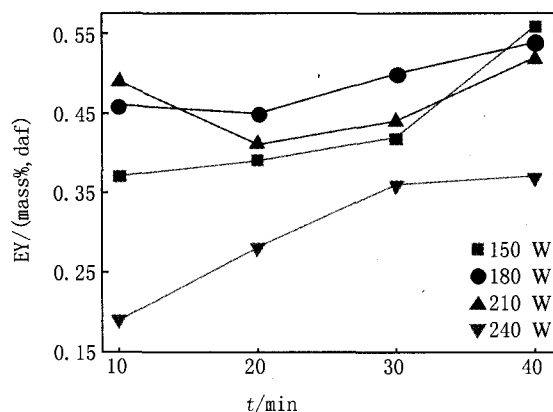


图1 不同功率下SFBC萃取率随时间的变化曲线

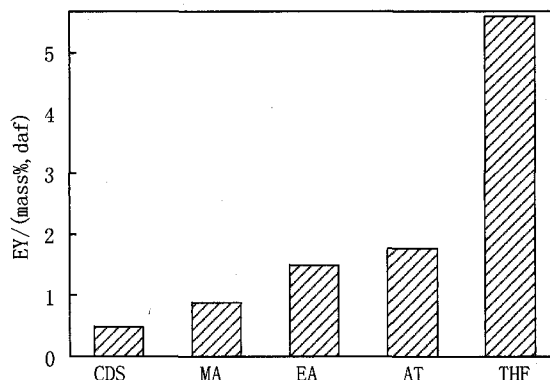


图2 SFBC在不同溶剂中的萃取率

2.2 溶剂类型对萃取率的影响

在微波辐射功率 180 W、辐射时间 30 min 的条件下,以 CS₂ (CDS)、甲醇(MA)、乙醇(EA)、丙酮(AT)

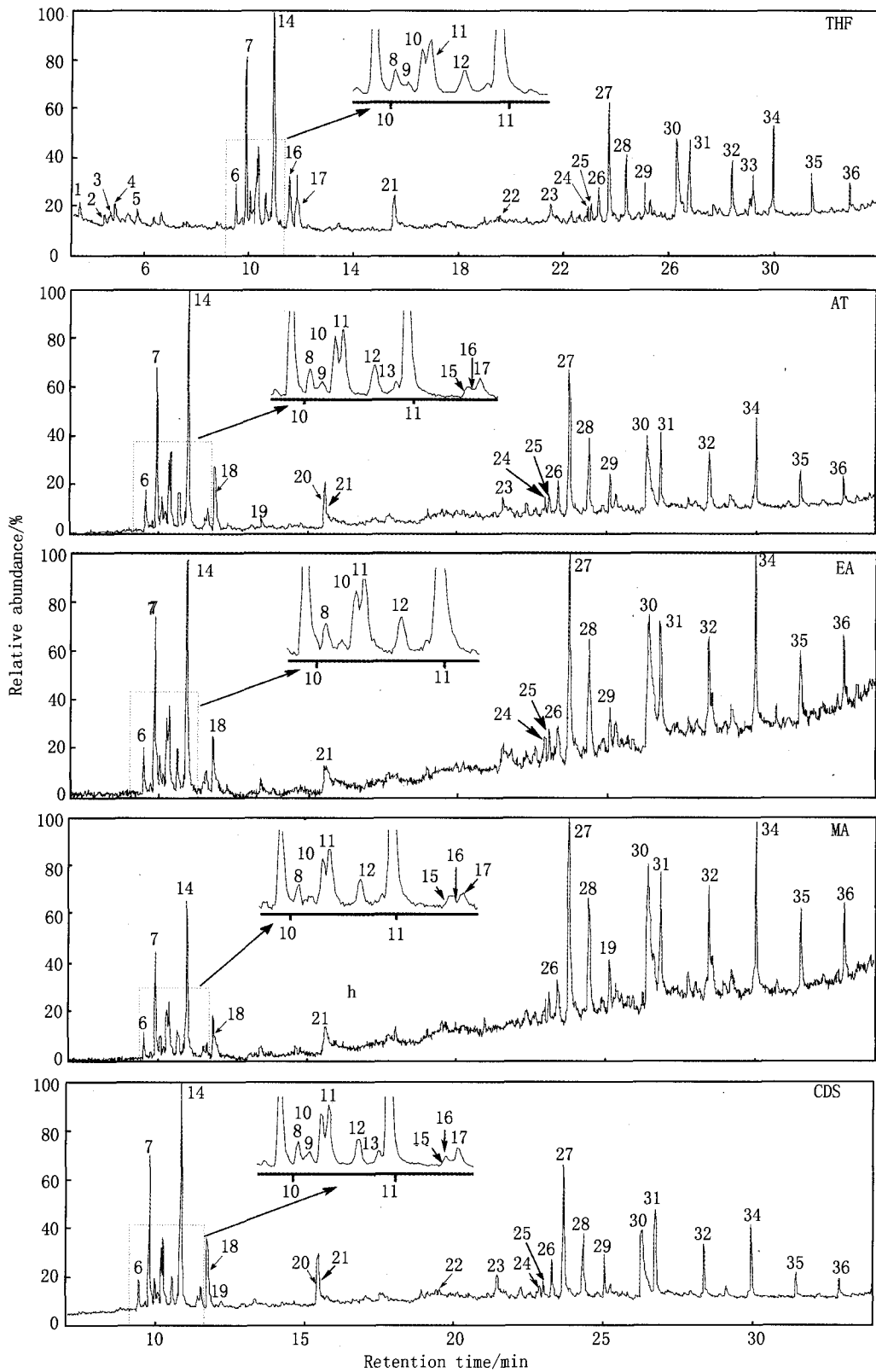


图3 SFBC在不同溶剂中所得萃取物的总离子流色谱图

和四氢呋喃(THF)为萃取溶剂,对 SFBC 进行萃取研究.如图 2 所示,SFBC 在 5 种溶剂中的萃取率按 CDS<MA<EA<AT<THF 的顺序递增.除 CDS 外,SFBC 在其他 4 种溶剂中的萃取率在很大程度上与溶剂的

介电常数有关, SFBC 易溶于介电常数较小的溶剂中, 即 SFBC 在介电常数较小的溶剂中表现出较好的溶解性. 位等^[20]考查了 SFBC 液化残渣在 CDS 中的溶解性, 结果发现 SFBC 液化残渣在 CDS 中的萃取率高达 78.3%. 然而 SFBC 在 CDS 中的萃取率最低, 仅为 0.5%, 这一方面是由于 SFBC 属于高阶煤, 煤中含有大量的大分子网络结构, 小分子不易从网络结构中游离出来, 而 SFBC 经高温高压加氢反应后, 内部的大分子网络结构被打破, 所得残渣内部的分子网络结构较小, 且含有大量的小分子化合物; 另一方面与 CDS 为非极性溶剂, 吸收微波的能力较差有关. Wei 等^[21]也发现煤在 MA 中的溶解性要远远好于在 CDS 和正己烷中的溶解性. SFBC 在 AT 和 THF 中的高萃取率, 除了与溶剂介电常数有关外, 还与溶剂和煤分子间强烈的相互作用有关. THF 是良好的氢键受体, 能有效削弱煤中的氢键, 促进小分子化合物从煤的大分子网络结构中游离出来, 提高煤的萃取率.

2.3 萃取物的 GC/MS 分析

图 3 为 SFBC 在不同溶剂中萃取所得萃取物的总离子流色谱图. 萃取液中共检测到 36 种化合物, 分为链烷烃、环烷烃、烯烃、酚类、烷基芳烃(AAs)、含氧化合物(OCOCs)、酮和含硫化合物(SCOC). 链烷烃主要是 C_{20} 到 C_{27} 的正构烷烃, 一般认为 $\geq C_{20}$ 的正构烷烃来源于高等植物蜡质, $< C_{20}$ 的正构烷烃则来自菌藻类植物, 而细菌可能是支链烷烃的主要来源. 检测到的烯烃为 7 种 C_{15} -二环倍半萜烯同分异构体. 虽然这些异构体的质谱图存在明显的差异, 但各自的精细结构尚不能确定. Zhao 等^[22]给出了它们可能的结构, 并推测二环倍半萜烯可能来源于五环霍烷. 检测到的 AAs 分子量均不高, 芳环为苯环、萘环和菲环, 取代基包括甲基、异丙基、丁基和己基. 酚类以苯酚的同系物为主, 在以 THF 为溶剂所得的萃取物中含量最高. 酮类是指含有 C=O 官能团, 但不包括羧基和醛基的化合物, 这里的酮类主要是脂肪酮, 含量较低. 仅在以 THF 为萃取溶剂所得的萃取物中检测一种含硫化合物, 即二丙基二硫醚, 相关研究鲜见报道.

如图 4 所示, 链烷烃、烯烃和 AAs 是主要的族组分, 在以 CDS、MA、EA、AT 和 THF 为萃取溶剂所得的萃取物中相对含量(RC)分别为 85.8%、88.0%、87.3%、83.8%和 76.4%. 含杂原子化合物的总含量(包括酚类、酮、OCOCs 和 SCOC)分别为 6.5%、8.0%、10.0%、8.0%和 16.2%. 在以 THF 为萃取溶剂所得的萃取物中检测到较多的酚类. 推测 THF 与煤分子发生强烈的相互作用, 破坏了苯基醚的桥键, 这些桥键是木质素的主要结构, 在成煤过程中被保留了下来. 以上实验结果表明链烷烃、烯烃和 AAs 等不含杂原子的族组分有较好的溶解性. 煤中的杂原子含量很低, 且与煤基质牢固地键合在一起, 故含有杂原子的族组分不易从煤的大分子网络中游离出来.

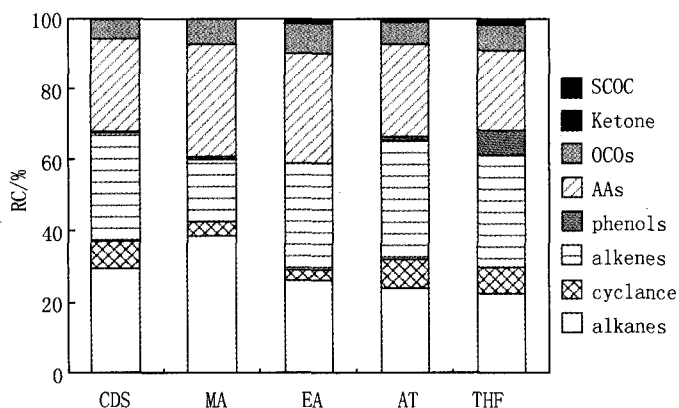


图4 SFBC在不同溶剂中萃取所得萃取物的族组分分布图

3 结论

在每个设定功率下, SFBC 的萃取率随抽提时间整体上呈增加的趋势. 微波辐射 40 min 时, SFBC 的萃取率随微波功率的增大而单调减小, 微波辐射 10、20 和 30 min 时, SFBC 的萃取率呈先增大后减小的趋势. 适当的微波功率可促进煤萃取率的提高, 但是功率过大反而导致萃取率的降低.

SFBC 在不同溶剂中的萃取率在很大程度上与溶剂的介电常数有关, SFBC 易溶于介电常数较小的溶剂中. SFBC 在 CDS 中的低萃取率与其吸收微波的能力差有关, 而在 AT 和 THF 中的高萃取率与溶剂介电常数以及溶剂和煤分子间强烈的相互作用有关.

SFBC 萃取物中检测到的化合物包括链烷烃、环烷烃、烯烃、酚类、AAs、OCOCs、酮和一种含硫化合物. 其中, 链烷烃、烯烃和 AAs 是主要的族组分, 较易从煤的大分子网络中游离出来. 煤中的杂原子含量很低, 且与煤基质牢固地键合在一起, 所以含杂原子的族组分可溶性很低.

参 考 文 献

- [1] Hayatsu R, Scott R G, Moore L P, et al. Aromatic units in coal[J]. *Nature*, 1975, 257: 378-380.
- [2] Van N D, Mathews J P. Simulation of solvent extraction of South African vitrinite and inertinite-rich coals [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24: 6393-6399.
- [3] Liu Z W, Zong Z M, Li J N, et al. Isolation and identification of two bis(2-ethylheptyl) benzenedicarboxylates from Lingwu coal[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(1): 588-590.
- [4] Liu Z W, Wei X Y, Zong Z M, et al. Isolation and identification of methyl alkanoates from Lingwu coal[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(4): 2784-2786.
- [5] Larsen J W, Mohammadi M. Structural changes in coals due to pyridine extraction[J]. *Energy Fuels*, 1990, 4(1): 107-110.
- [6] Cerný, Pavlíková H. Chemical changes of coal matter after treatment with ethylenediamine[J]. *Fuel Process Technol*, 1991, 27(3): 307-318.
- [7] Stefanove M, Simoneit B R T, Stojanova G, et al. Composition of the extract from a Carboniferous bituminous coal: 1. Bulk and molecular constitution[J]. *Fuel*, 1995, 74(5): 768-778.
- [8] 陈 芜, 高晋生, 颜涌捷. 环己酮抽提煤的研究[J]. *燃料化学学报*, 1997, 25(1): 60-64.
- [9] 飯野雅, 熊谷淳, 伊藤攻. 二硫化碳-N-メチル-2-ピロリドン混合溶媒による石炭の常温抽出[J]. *燃料協会誌*, 1985, 64(3): 210-212.
- [10] Iino M, Takanohashi T, Ohkawa T, et al. On the solvent soluble constituents originally existing in Zao Zhuang coal[J]. *Fuel*, 1991, 70(10): 1236-1237.
- [11] Takanohashi T, Yanagida T, Iino, M. Extraction and swelling of low-rank coals with solvents at room temperature[J]. *Energy Fuels*, 1996, 10(5): 1128-1132.
- [12] Zong Z M, Peng Y L, Qin Z H, et al. Reaction of N-methyl-2-pyrrolidinone with carbon disulfide [J]. *Energy Fuels*, 2000, 14(3): 734-735.
- [13] Painter P C, Sobkowiak M, Gamble V. Concerning the solubility of coal in mixed solvents [J]. *Prepr Pap-Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 1998, 43(4): 913-915.
- [14] Li Y, Michels R, Mansuy L, et al. Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction-application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal [J]. *Fuel*, 2002, 81(6): 747-755.
- [15] Sönmez Ö, Giray E S. Producing ashless coal extracts by microwave irradiation [J]. *Fuel*, 2011, 90(6): 2125-2131.
- [16] Mketi N, Nomngongo P N, Ngila J C. An innovative microwave-assisted digestion method with diluted hydrogen peroxide for rapid extraction of trace elements in coal samples followed by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2016, 124: 201-208.
- [17] Mketi N, Nomngongo P N, Ngila J C. Evaluation of different microwave-assisted dilute acid extracting reagents on simultaneous coal desulphurization and demineralization[J]. *Fuel*, 2016, 163(1): 189-195.
- [18] Gryglewicz G, Rutkowski P, Yperman J. Characterization of sulfur compounds in supercritical coal extracts by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Fuel Process Technol*, 2002, 77-78: 167-172.
- [19] Krzesińska, M. Propagation of ultrasound in pyridine extracts of bituminous coals[J]. *Fuel*, 1996, 75(11): 1267-1270.
- [20] 位艳宾, 魏贤勇, 李 胜, 等. 神府和胜利煤液化残渣 CS₂ 萃取物的组成分析[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(1): 74-77.
- [21] Wei X Y, Wang X H, Zong Z M, et al. Identification of organochlorines and organobromines in coals[J]. *Fuel*, 2004, 83(17-18): 2435-2438.
- [22] Zhao X Y, Zong Z M, Cao J P, et al. Difference in chemical composition of carbon disulfide-extractable fraction between vitrinite and inertinite from Shenfu-Dongsheng and Pingshuo coals[J]. *Fuel*, 2008, 87(4/5): 565-575.

A Review on Paraquat's Application Status and Its Toxicity Mechanism in Animals

ZHANG Yuling, TANG Chaozhi

(College of Life Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Paraquat (PQ), the second largest herbicide in the world, was always favored by the farmers since it was registered. But for many years, PQ's application had caused heavier and heavier public-health issue. Although previous researches widely detected the respiratory, urinary and nervous toxicity of PQ and put forward various kinds of hypothesis about its toxicity mechanism, these treatment methods and antidotes based on current knowledge and technique had no obvious efficacy on PQ intoxication. This paper reviewed PQ's application status and its toxicity mechanism in animals, and intended to provide reference material and novel idea for further assessment and prediction of PQ application risk, analysis of PQ toxicity mechanism and exploitation of effective PQ antidote.

Keywords: paraquat; application status; toxicity mechanism; treatment method; antidote

(上接第 95 页)

Dissolved Law and Chemical Composition of Organic Matter in Shenmu-Fugu Coal Under Microwave Irradiation

WEI Yanbin^{1a,2}, JI Jianbo¹, XU Yanhong^{1b}, WEI Xianyong², ZONG Zhimin²

(1. Xuzhou College of Industrial Technology a. School of Chemical Engineering; b. Jiangsu Rubber Recycling Technology and Engineering Center, Xuzhou 221140, China; 2. Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization (Ministry of Education), China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Converting coal to more soluble fraction and understanding the molecular compositions and structures of the soluble organic matter in molecular level is crucially important and essential for efficient and clean utilization of coal. Extraction behavior of Shenmu-Fugu bituminous coal (SFBC) in various organic solvents was investigated at microwave powers ranging from 150 W to 240 W and microwave irradiation time ranging from 10 min to 40 min. The extracts of SFBC obtained at different solvents were analyzed with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The results show that the extract yield (EY) of SFBC remarkably decreased with raising the microwave power when microwave irradiate for 40 min, whereas microwave irradiation for 10, 20 and 30 min, the EY of SFBC slightly increased and then significantly decreased. The EY of SFBC is largely related to dielectric constant of the solvents. The main group components in the extracts of SFBC are alkyl arenes, alkanes, alkenes, oxygen-containing organic compounds, and sulfur-containing organic compounds, of which alkanes, alkenes and alkyl arenes are predominant, implying that these group components are more easily to release from macromolecular structure of SFBC.

Keywords: microwave irradiation; Shenmu-Fugu bituminous coal; GC/MS analysis; macromolecular organic species