

## 二种高硫煤中硫氮化学形态的研究\*

朱珍平 崔洪 李允梅 顾永达

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原, 030001)

冯大明

(北京理工大学化工与材料学院, 北京, 100081)

Huggins F E Huffman G P

(Institute of Mining and Minerals Research, University of Kentucky, Lexington, KY40506, USA)

### 摘 要

利用 XPS 技术研究了贵定煤和西班牙 Mequienza 煤中硫和氮化学形态的分布, 并结合硫 K-边 XANES 和 Mossbauer 谱着重考察贵定煤中硫化学形态. 结果表明, 贵定煤中含硫化合物主要以噻吩形态存在, 其次为有机硫化物; 而 Mequienza 煤中以有机硫化物含量最大, 噻吩硫次之. 有关含氮化合物, Mequienza 煤以吡咯和吡啶氮为主, 但在贵定煤中观察到较大浓度的氧化氮化合物.

**关键词:** 煤, 硫, 氮, 化学形态, XPS, XANES, Mossbauer 谱.

煤直接燃烧产生的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  是引起日益严重的酸雨、光化学烟雾和大气臭氧层破坏的主要污染源之一. 煤利用过程中脱硫和脱氮技术的开发有赖于对煤中含硫和含氮化合物的化学形态的充分认识. X-射线光电子能谱 (XPS)<sup>[1,2]</sup> 和 X-射线吸收近边结构谱 (XANES)<sup>[3]</sup> 作为有效的非破坏性分析技术, 近年来在煤中硫和氮化合物的分析上得到很大发展和应用. 本工作利用 XPS 技术对二种高硫煤中含硫和含氮化合物的化学形态进行了研究, 并结合 XANES 和 Mossbauer 谱技术着重对贵定煤中硫化学形态进行考察.

### 实 验 部 分

二种原煤样品分别采自贵州贵定 (GD) 和西班牙 Mequienza (MQ). 从采集样品到实际分析, GD 煤存放一年以上而除一般性密封外未采取其他特殊保存措施, MQ 煤一直在氩气氛下密封保存. 二者的工业和元素分析数据列于表 1. GD 煤属中等煤化程度的烟煤, 而 MQ 煤为低煤化程度的褐煤.

XPS 测试在北京理工大学 PHI 5300 型 X-射线光电子能谱仪上进行. MgK $\alpha$  作为 X-射线源 (250W), 通能为 71.550eV. 结合能以  $\text{C}_{1s}$  的 284.6eV 为基准进行校正以排除样

\* 本工作得到煤燃烧国家实验室、煤转化国家实验室和山西煤化所所长基金的资助.

品荷电效应的影响.  $S_{2p}$  和 N<sub>1s</sub> XPS 谱均采用最小二乘法进行曲线拟合以获取硫和氮不同化学形态分布的信息. 并利用 70% Gaussian + 30% Lorentzian 线型和变化的半峰宽 (1.8—2.1eV).

表 1 煤样的工业和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses for coal samples

煤样	工业分析/wt%				元素分析/wt%, dat					
	Mad	Ad	Vdaf	FC	C	H	N	O <sub>diff</sub>	S <sub>t</sub>	S <sub>org</sub>
GD	1.4	37.9	24.6	36.1	81.2	5.6	0.8	3.1	11.7	9.3
MQ	11.3	11.7	45.8	31.2	69.5	6.0	0.6	12.5	13.6	11.3

GD 煤的硫 K-边 XANES 测试在美国 Brookhaven 国家实验室的同步辐射光源 X-19A 束线上进行. 利用 Si (111) 双晶单色器以荧光法采集数据, 在近边区 (2460—2490eV) 数据采集步长为 0.1eV, 以元素硫 1s→3p 跃迁峰位为 2472.0eV 进行能量校正. 更详细的实验过程参见文献[3]. XANES 数据分析利用最小二乘法拟合实验谱并采用 50% Gaussian + 50% Lorentzian 线型.

<sup>57</sup>Fe Mossbauer 谱用来测定 GD 煤中黄铁矿硫含量. 实验在 TN 4500 型等加速 Mossbauer 谱仪上进行, <sup>57</sup>Co 为放射源, 以薄铁箔定标谱速度.

## 结 果 与 讨 论

### 1. 硫化学形态

图 1 为 GD 煤和 MQ 煤的  $S_{2p}$  XPS 谱及其曲线拟合谱. 拟合过程中所采用不同硫化学形态的峰位置参见文献[1], 其中有机硫化物(非芳香硫, 包括烷基-、芳香基-硫化物和多硫化物)、噻吩(芳香硫)、亚砷、砷和硫酸盐的结合能分别为 163.3, 164.1, 166.0, 168.0 和 169.4eV ( $\pm 0.2$ eV). 利用这些预置数据, GD 煤的  $S_{2p}$  XPS 谱和 MQ 煤  $S_{2p}$  XPS 谱的低结合能端可获得很好的拟合, 但对于 MQ 煤的高结合能端谱峰位置为 170.7eV, 此值

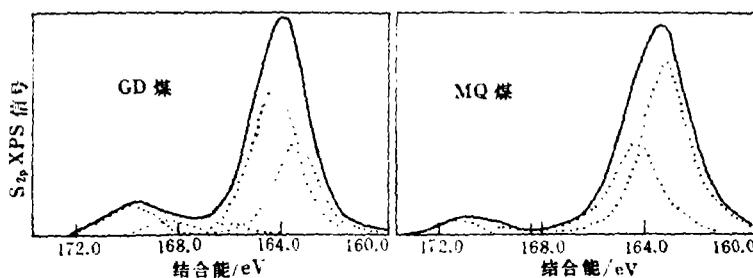


图 1 GD, MQ 煤样的  $S_{2p}$  XPS 谱

Fig. 1 The curve resolved  $S_{2p}$  XPS spectra for GD and MQ coals

明显高于硫酸盐的 169.4eV. Frost 等<sup>[4]</sup>曾报导硫酸铁和硫酸亚铁的结合能高达 171.0 和 172.0eV, 产生此现象的原因仍不太清楚. 本文中 170.7eV 处的峰指认为硫酸盐峰. 二种煤的 S<sub>2p</sub> XPS 数据分析结果列于表 2. 在二种煤中噻吩硫和有机硫化物为主要组份, 同时含有少量的其它组份, 如亚砷、砷和硫酸盐. 但二种主要组份的相对含量在二种煤中存在显著的差异. 其中 GD 煤中噻吩硫含量(52%)明显高于有机硫化物(30%), 而在 MQ 煤中噻吩硫(32%)仅为有机硫化物含量(62%)的一半左右. 由于分辨率问题, 未能用 XPS 方法监测到此二种煤中的黄铁矿硫.

表 2 硫形态的 XPS 和 XANES 分析结果

Table 2 The percent of sulfur forms by XPS and XANES analyses

煤样	分析技术	黄铁矿	硫化物	噻吩	亚砷	砷	硫酸盐
GD	XPS		30	52	3	4	11
	XANES	11*	13	68	4		4
MQ	XPS		62	32		2	4

\* The value has been corrected by Mossbauer spectroscopy analysis.

<sup>57</sup>Fe Mossbauer 谱可对煤中黄铁矿进行较为准确的定量<sup>[5]</sup>. GD 煤的<sup>57</sup>Fe Mossbauer 谱示于图 2, 其分析结果列于表 3. 结果表明 GD 煤中铁主要以黄铁矿形态存在, 占总铁量的 88%. 另外, 含有极少量的黄钾铁矾、硫酸亚铁和含 Fe<sup>2+</sup> 粘土矿物质. 以此结果可计算得 GD 煤中黄铁矿硫占总硫量的 11%.

表 3 贵定煤的<sup>57</sup>Fe Mossbauer 谱分析结果Table 3 <sup>57</sup>Fe Mossbauer spectroscopy analysis of GD coal

I. S.	Q. S.	%Fe	表征物种
0.30	0.60	88	黄铁矿
0.37	1.14	6	黄钾铁矾
1.19	2.77	4	硫酸亚铁
1.08	2.56	2	Fe <sup>2+</sup> 粘土矿

GD 煤的硫 K-边 XANES 实验谱及其拟合谱示于图 3. 拟合过程中不同硫形态的峰位置取值参见文献 [3]. 为了将峰面积定量地转化为硫形态存在的百分含量, 拟合结果经模型化合物校正参数加以校正<sup>[3]</sup>, 而且由于硫 K-边 XANES 技术对黄铁矿硫的分析误差较大<sup>[3]</sup>, 有关黄铁矿硫的数据由 Mossbauer 谱分析结果换算而得. 这样非黄铁矿硫含量 = 总硫量 - 黄铁矿硫量, 然后由 XANES 拟合结果及其校正值给出非黄铁矿硫的分布信息 (见表 2). XANES 分析结果显示 GD 煤中主要硫形态为噻吩硫, 其次为有机硫化物, 其它组份如砷和硫酸盐含量较少. 此结果与 XPS 分析结果虽然在数量上有一定差距, 但在硫形态总体分布和二种主要组份的相对含量上符合较好.

综合以上分析结果, GD 煤中硫主要以噻吩形态存在, 其次为有机硫化物. 王旭珍等<sup>[6]</sup>曾对此煤的有机溶剂抽出物进行 GC/MS 分析, 并监测到大量噻吩类化合物, 而有机硫化物则较少, 这与我们利用 XPS 和硫 K-边 XANES 技术的分析结果相一致. MQ 煤中有机硫化物含量最大, 噻吩硫次之. 此结果与 Calkins 等利用 XPS<sup>[7]</sup> 和快速裂解 (flash pyrolysis)<sup>[8]</sup> 技术对此煤的分析结果符合很好. GD 煤和 MQ 煤中二种主要组份相对含量的显著差异可能是由于它们煤化程度的不同. 其中 GD 煤属于中等煤化程度的烟煤, 而

MQ 煤为低煤化程度的褐煤. 随着煤化程度的升高, 脂肪硫向芳香硫转化<sup>[3]</sup>. GD 煤的 XPS 分析显示的较高含量硫酸盐(见表 2)可能由于样品在储存过程中发生了部分氧化.

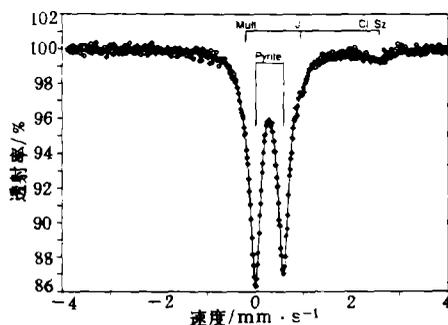


图 2 GD 煤的<sup>57</sup>Fe Mossbauer 谱

Fig. 2 The <sup>57</sup>Fe Mossbauer spectrum of GD coal  
(TN 4500 Mossbauer, <sup>57</sup>Co)

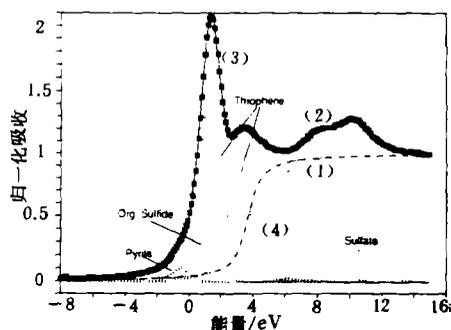


图 3 GD 煤的硫 K-边 XANES 谱

(1)edge, (2)experimental spectrum,  
(3)fitted spectrum, (4)fitted peaks.

Fig. 3 The Sulfur K-edge XANES spectrum of GD coal

需要指出的是 XPS 和 XANES 方法对 GD 煤中硫形态的分析结果在数量上存在一定偏差. 这可能来源于此二种分析方法在技术上的不同. XPS 信号来源于样品粒子深度约 2.4nm 以内的表面原子, 而 XANES 是由样品主体所有被监测原子(包括表面原子)的吸收产生的平均结果. 另外 XPS 和 XANES 分析均基于对实验谱的最小二乘法曲线拟合, 这虽然可能对某种组份在数量上导致较大的误差, 但对于所分析元素的不同形态的相对含量(如果它们具有明显的差别), 仍然可以提供可靠的信息.

## 2. 氮化学形态

图 4 为二种煤样的  $N_{1s}$  XPS 谱及其曲线拟合谱. 拟合采用的不同氮形态的峰位置参考文献 [2], 其中吡啶、吡咯、季铵氮和氧化氮化合物的  $N_{1s}$  结合能分别为 398.8, 400.1, 401.3 和 403.0eV ( $\pm 0.2\text{eV}$ ). 曲线拟合结果列于表 4. 对于 MQ 煤, 吡咯氮含量最大, 其次为吡啶氮, 另外还存在较大浓度的季铵氮和氧化氮化合物. 此结果与文献报导的有关其它煤中氮形态分布情况 [2] 相似. 但对于 GD 煤, 吡咯和吡啶氮的相对含量处于较低水平, 而氧化氮化合物却较高, 同时有相当量的季铵氮存在. 这可能源于 GD 煤中吡咯 (和/或吡啶) 氮在储存过程中被空气中氧气所氧化. 前面用 XPS 方法在此煤样中监测到较高含量的硫酸盐 (见表 2) 支持了此观点.

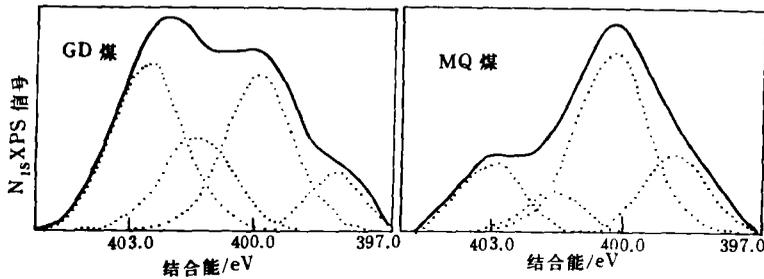


图 4 GD, MQ 煤的  $N_{1s}$  XPS 谱

Fig. 4 The curve resolved  $N_{1s}$  XPS spectra of GD and MQ coals

表 4 氮形态的 XPS 分析结果

Table 4 The percent of nitrogen forms by XPS analyses

煤样	氮氧化物	季铵氮	吡咯	吡啶
MQ	16	11	52	21
GD	36	20	33	11

## 结 论

利用 XPS 技术研究了贵定煤和西班牙 Mequinenza 煤中硫、氮化学形态的分布, 并结合 XANES 和 Mossbauer 谱技术着重对贵定煤中硫化学形态进行了研究. 结果表明, 二种煤中硫存在形态主要为噻吩硫和有机硫化物, 其它组份如黄铁矿、亚砷、砷和硫酸盐硫含量相对较少, 而且二种煤中主要组份的相对含量存在显著差异, 其中贵定煤中噻吩硫较有机硫化物含量为高, 而 Mequinenza 煤中则相反. 这可能由于前者的煤化程度较后者高, 在煤化过程中部分有机硫化物可转化为噻吩形态. 有关氮的化学形态, Mequinenza 煤中以吡咯和吡啶氮为主, 同时含有相当量的季铵氮和氧化氮化合物. 而贵定煤中以氧化氮化合物含量最大, 这可能源于此煤样在储存过程中的部分氧化.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Kelemen S R, George G N, Gorbaty M L, 1990. Direct Determination and Quantification of Sulfur Forms in Heavy Petroleum and Coals; the X ray Photoelectron Spectroscopy Approach. *Fuel*, **69** : 939
- [ 2 ] Kelemen S R, Gorbaty M L, Kwiatek P J, 1994. Quantification of Nitrogen Forms in Argonne Premium Coals. *Energy & Fuels*, **8** : 896
- [ 3 ] Huggins F E, Mitra S, Vaidya S et al. , 1991. The Quantitative Determination of all Major Inorganic and Sulfur Forms in Coal form XAFS Spectroscopy; Method and Applications, Processing and Utilization of High-Sulfur Coals IV, Edited by Dugan P R et al. , Elsevier, Amsterdam, pp. 13—42
- [ 4 ] Frost D C, Leeder W R, Tapping R L, 1974. X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Coal. *Fuel*, **53** : 206
- [ 5 ] Huffman G P, Huggins F E, 1978. Mossbauer Studies of Coal and Coke, Quantitative Phase Identification and Direct Determination of Pyritic and Iron Sulphide Sulfur Content. *Fuel*, **57** : 592
- [ 6 ] 王旭珍, 薛文华, 顾永达等, 1994. GC/MS 分析煤抽出物中的含硫多环芳香化合物. *燃料化学学报*, **22** : 196
- [ 7 ] Calkins W H, Torres—Ordonez R J, Jung B et al. , 1992. Comparison of Pyrolytic and X-ray Spectroscopic Methods for Determining Organic Sulfur Species in Coal. *Energy & Fuels*, **6** : 411
- [ 8 ] Torres—Ordonez R J, Calkins W H, Klein M T, 1990. In Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels. Orr W L, White C M, Eds. , ACS Symposium Series 429, Washington D C, pp. 287—295

1995 年 4 月 12 日收到.

## INVESTIGATION OF SULFUR AND NITROGEN FORMS IN TWO HIGH-SULFUR COALS

*Zhu Zhenping Cui Hong Li Yunmei Gu Yongda*

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, 030001)

*Feng Daming*

(College of Chemical Engineering and Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

*Huggins F E Huffman G P*

(Institute of Mining and Minerals Research, University of Kentucky, Lexington KY40506, USA)

### ABSTRACT

The chemical forms of sulfur and nitrogen in Chinese Guiding coal and Spanish Mequinenza coal were studied using XPS method, combining with sulfur K-edge XANES and Mossbauer spectroscopy to pay special attention to the sulfur forms in Guiding coal. The results indicated that thiophenic sulfur is the most abundant form followed by organic sulfide in Guiding coal, and that organic sulfide is more dominant than thiophenic sulfur in Mequinenza coal. For the nitrogen forms, pyrrolic and pyridinic nitrogen are main forms in Mequinenza coal, but high level of N-oxide was observed in Guiding coal.

**Keywords:** coal, sulfur, nitrogen, chemical forms, XPS, XANES, Mossbauer spectroscopy.