

# 神府煤固定床低温热氧化降解研究

周安宁, 王 健, 杨志远, 葛岭梅

(西安科技大学 化学化工系, 陕西 西安 710054)

**摘 要:** 在固定床反应器中研究了神府煤不同密度级组分的低温 (60 ~ 80 °C) 氧化降解过程. 研究发现: 神府煤的中低密度组分 (D2 和 D3) 含有较高的长链烷基侧链, 高密度组分 (D4) 矿物质相对富集, 芳香度较高. 神府煤及其密度级组分在氧气中的低温氧化降解反应活性有差异, D2 密度组分的氧化降解活性最高, 而 D4 组分氧化降解生成的 CO<sub>2</sub> 产率最大. 腐植酸是煤低温氧化过程中的重要中间产物. 随氧化时间的增加, 氧化煤样的腐植酸产率增加, 相应的溶胀度降低, 表明煤大分子氧化降解程度增强.

**关键词:** 神府煤; 固定床; 热氧化; 降解

**中图分类号:** TQ530.2

**文献标识码:** A

## Study of thermal oxidation degradation of Shenfu coal at ambient temperature in a fixed-bed reactor

ZHOU An-ning, Wang Jian, YANG Zhi-yuan, GE Ling-mei

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The oxidation degradations of different densities components of Shenfu coal were studied in fixed bed reactor at ambient temperature (60 ~ 80 °C). The low density components (D2 and D3) in Shenfu coal have higher content of long chain aliphatic groups. The results of oxidation degradation demonstrate that oxidation degradation reactivity of each density component at the ambient temperature under molecular oxygen is related with the magnitude of its density. The lowest density component (D2) has highest oxidative degradation reactivity, the highest density component (D4) has highest CO<sub>2</sub> released amount during oxidation degradation. Humic acid is one of important semi-finished products that produced during oxidation degradation of the coals. With the increase of oxidation time, the yield of humic acid of oxidized coal increase, but its equilibrium swelling decrease, indicating the increase of oxidation degradation of coal macromolecules in the oxidized coal.

**Key words:** Shenfu coal; fixed-bed; thermal oxidation; degradation

近年来, 煤炭的材料化应用取得了长足的进展, 如煤基活性炭、煤基降解材料和导电复合材料等<sup>[1]</sup>。煤基新材料呈现出良好发展前景. 在煤基降解材料的研究中, 煤作为此类材料的热、光降解的催化剂, 呈现出良好的催化性能. 为了进一步搞清煤在降解材料中的催化作用机理, 有必要对煤在环境温度条件下的热和光氧化降解特性进行深入研究. 由于煤基降解材料所用的原料煤为超细煤粉, 粒度一般在 10 μm 以下, 在该粒度情况下, 很难利用常规的煤岩学方法进行煤岩组分的鉴定<sup>[2]</sup>. 密度作为煤岩组分的本征性

质差别,不同密度级煤组分和煤常规的显微组分有一定的关联性.在前面的工作中已经揭示不同密度级神府煤组分光催化氧化降解过程结构变化<sup>[3]</sup>,本文拟选用不同密度级范围的煤样作为研究样品,阐明不同密度级超细煤样品的低温热氧化降解反应性,从而进一步为煤基降解材料开发和研究提供基础理论数据.

## 1 实验部分

(1) 样品制备 试验所用煤样选自神府大柳塔煤(简称SFC),煤样经ZM80型连续式震动磨粉碎,煤粉粒径经欧美克LS-POP(III)激光粒度分析仪测定,平均粒径为5.5 μm.神府原煤、脱灰煤及其不同密度级代号名称分别为:SFC(原煤),ASFC(脱灰煤),D2(1.350~1.375 g/cm<sup>3</sup>),D3(1.375~1.400 g/cm<sup>3</sup>),D4(>1.400 g/cm<sup>3</sup>).不同密度级煤样制备方法、收率及相关煤质分析结果见文献[3].

(2) 煤样的低温氧化降解 低温热氧化反应在固定床反应器中进行(图1).反应温度为60,80℃;反应时间为50 h;氧气流速为30 mL/min.固定床反应器主要由气体流量控制装置(±1 mL/min),温度控制装置(±3℃)以及3级尾气收集装置组成.在同样的条件下同时进行6个试样的低温氧化研究,以确保实验结果的可对比性,从而保证了试验所采集的各种数据的准确性.氧化煤样的质量损失随时间变化量是通过测定不同氧化时间试样的重量变化,利用差减法来测定.煤样在热氧化反应中CO<sub>2</sub>释放量的测定采用酸碱滴定法:用过量的Ba(OH)<sub>2</sub>溶液吸收煤光氧化反应尾气中的CO<sub>2</sub>,生成BaCO<sub>3</sub>沉淀,剩余的Ba(OH)<sub>2</sub>用标准草酸溶液滴至酚酞试剂红色刚褪.CO<sub>2</sub>质量按下式计算,即

$$m_{\text{CO}_2} = 44(V_2 - V_1)C_{\text{es}} \frac{b}{a} \times 1000, \quad (1)$$

式中, $m_{\text{CO}_2}$ 为反应产生的CO<sub>2</sub>质量,mg; $V_2$ 为滴定空白时所消耗草酸标准溶液的体积,mL; $V_1$ 为滴定吸收液时所消耗草酸标准溶液的体积,mL; $C_{\text{es}}$ 为草酸的摩尔浓度,mol/L; $b$ 为吸收液的体积,mL; $a$ 为滴定时所用吸收液的体积,mL.

(3) 氧化产物分析及表征 采用美国Nicolet公司Nexus 870型傅里叶变换红外光谱仪测定煤样低温热氧化后的结构变化.光谱仪分辨率4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为40次,测定范围4 000~400 cm<sup>-1</sup>,DTGS检测器.KBr压片制样,煤样:溴化钾=1:150.不同密度级煤样C,H,N等元素含量的测定方法是将样品在105℃的真空干燥箱中干燥4 h,用精密分析天平称取一定量样品,在德国艾乐曼分析系统公司生产的Vario ELCHNOS型元素分析仪上进行测定.根据GB/T11957-2001规定,综合运用容量法和重量法对SFC,ASFC及其各密度级组分的腐殖酸总产率进行测定,测定过程和步骤见文献[4].煤样体积平衡溶胀度( $Q_e$ )的测定参照文献[5]方法进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同密度级煤样的结构及性能

图2为SFC,ASFC及其不同密度级样品的FTIR光谱.由图2可知,不同煤样的FTIR谱图特征峰的主要差别在3 100~3 600 cm<sup>-1</sup>区域.SFC与ASFC,D2与D3煤样谱图特征类似,但它们与D4组分在

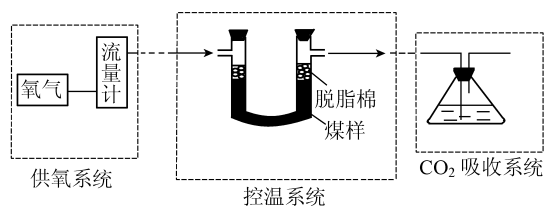


图1 固定床反应器

Fig. 1 Sketch of fixed bed reactor

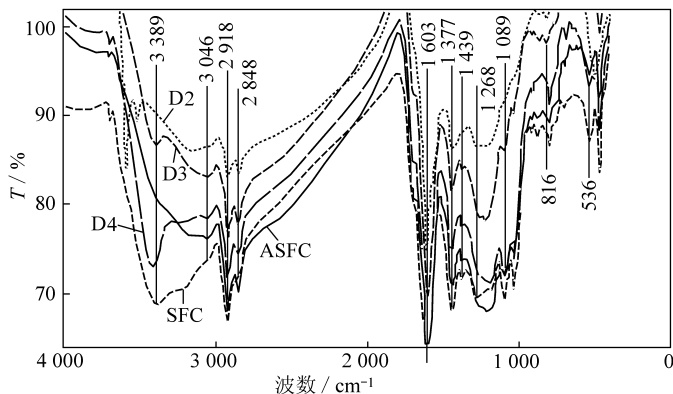


图2 煤样的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of the coals

3 100 ~ 3 600  $\text{cm}^{-1}$  区域的吸收峰特征有明显差别, 该区域主要归属于缔合—OH 吸收峰, D2 与 D3 组分在该区域的强吸收峰与其结构单元中—OH, —NH<sub>2</sub>, —NH 等官能团有关. 神府原煤 (SFC) 和密度较高的组分 D4 中矿物质吸收峰明显强于脱灰煤 (ASFC) 与 D2 和 D3 密度级组分, 说明矿物质相对富集在密度大的组分中, 并且密度大的组分芳香度和芳香环取代度较高<sup>[6]</sup>.

## 2.2 煤样热氧化降解反应性

图 3 和图 4 分别给出了在固定床反应器中, 在氧气流速为 30 mL/min, 不同氧化温度条件下 SFC, ASFC 及其不同密度级样品热氧化失重量和 CO<sub>2</sub> 释放量随氧化时间的变化. 图 3 表明不同煤样热失重量随时间的变化规律基本相似, 最大热失重主要在 25 h 以前. 随后, 反应时间延长, 几乎不再发生失重. 在氧化温度为 80 °C 时, D3 组分在 25 ~ 45 h 之间又有一次较大的失重发生. 脱除煤矿物质后, 热氧化失重明显增大, 这表明脱灰处理有利于提高煤的热氧化降解反应性. 不同煤样的热氧化失重反应的活性不同, 最终失重顺序为: D2 > ASFC > D4 > SFC > D3; 80 °C 时各煤样的失重量远大于在 60 °C 时的失重量. 表明煤的低温氧化反应性与煤中不同密度级组分和氧化温度有关.

无论是在 60 °C 还是 80 °C 时, 所有煤样在 30 h 后失重都有所减缓, 这可能是氧化形成煤氧复合物与煤样复合物分解反应趋于平衡, 因此只有提高反应温度或改变氧气流量反应才能进一步使煤样的热氧化反应向氧化失重方向移动. 80 °C 时不同煤样的热失重远高于 60 °C 时的热失重, 就说明了这一点.

由图 4 发现, CO<sub>2</sub> 的释放量随时间的变化关系因反应温度不同, 而存在一定的差异. 60 °C 时, CO<sub>2</sub> 初始释放速率较高, 随后基本趋于平衡, 而 80 °C 时, CO<sub>2</sub> 初始释放速率较小, 并且随时间延长, 释放量逐渐增加, 直到 50 h 时, 仍未达到平衡. 60 °C 时, 不同煤样释放 CO<sub>2</sub> 的活性顺序: D4 > D3 ~ SFC > D2 ~ ASFC; 80 °C 时, D4 >> D2 > SFC > ASFC > D3. 不同温度条件下, 不同煤样释放 CO<sub>2</sub> 的活性顺序不同. 但 D4 组分在 60 和 80 °C 释放的 CO<sub>2</sub> 量最多, 这说明 D4 组分在反应过程中表现出较高的 CO<sub>2</sub> 释放活性. D2 组分在热氧化中呈现较大的失重反应活性, 说明密度小以镜质组为主的组分, H/C 原子比最高, 它们结构单元中含有较多的长链烷基侧链, 反应活性中心最多, 在热氧化反应中反应活性高. D4 组分在热氧化中释放的 CO<sub>2</sub> 量大于其他组分, 可能与矿物质含量高有关, 矿物质对煤热氧化起明显的催化作用, 提高了煤的完全氧化程度, 使更多的其它中间产物转化为 CO<sub>2</sub>.

## 2.3 氧化煤的溶胀度和腐植酸产率变化

为了研究 ASFC 热氧化残煤的结构特性, 进一步分析了 60 和 80 °C 氧化煤样的体积溶胀度 (图 5). 60 °C 氧化初期, 体积平衡溶胀度 ( $Q_e$ ) 增加, 然后随氧化时间的延长,  $Q_e$  降低. 80 °C 时热氧化的变化规律与 60 °C 时相似, 只是随氧化时间延长,  $Q_e$  下降幅度较小. 这是由于煤样在较高温度氧化后, 交联键断裂程度高, 溶胀度增加幅度大, 但随着氧化反应时间的延长, 不论氧化温度高低, 煤大分子及其降解

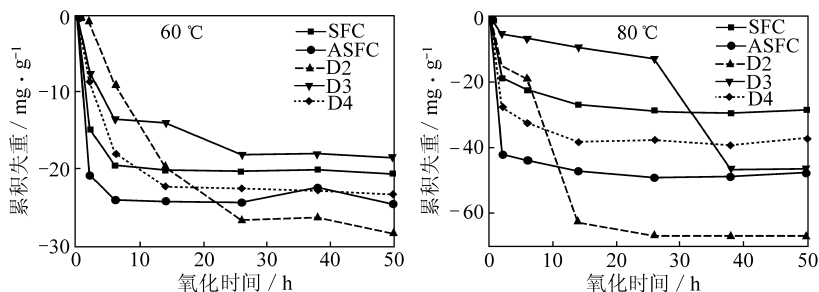


图 3 神府煤不同密度级热氧化 50 h 的失重曲线

Fig. 3 Thermal oxidation weight loss curves of the coals

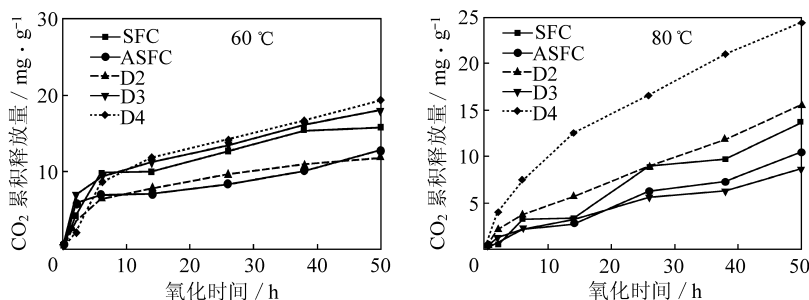


图 4 神府煤不同密度级热氧化 50 h 的 CO<sub>2</sub> 释放曲线

Fig. 4 CO<sub>2</sub> released curves of different density coal

中间产物自由基间的交联反应会进一步增强,形成较多新交联键,从而造成溶胀度降低,低温更有利于交联反应发生,因此,会出现60℃时,氧化时间超过20 h后,氧化煤的溶胀度要比未氧化煤低。

图6为不同氧化煤样中的腐植酸的产率与时间的变化关系。图6表明:煤样中腐植酸含量随着氧化时间的增加而增加,在氧化时间为25 h左右达到最大值,然后又随着氧化时间的增加呈现下降趋势。对比图4(a)和图6可以发现:CO<sub>2</sub>释放特性顺序:D4>D3>ASFC,而腐植酸生成产率顺序:ASFC>D3>D4,两个顺序正好相反。由此可推测腐植酸是氧化的中间产物,CO<sub>2</sub>生成量大的研究煤样,其产物中腐植酸含量较小。进一步对比图5与图6可知,腐植酸产率增加,相应的溶胀度降低,表明煤大分子氧化降解程度增强。

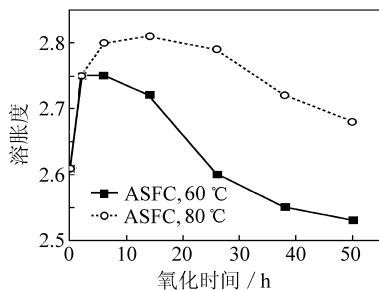


图5 ASFC低温热氧化对溶胀度的影响

Fig. 5 Effect of thermal oxidation of ASFC sample on swelling rate

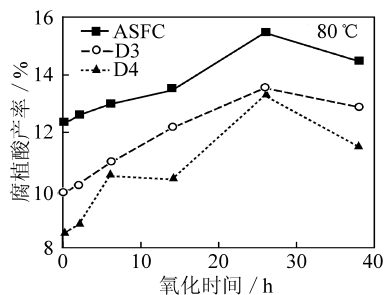


图6 不同密度级煤样中腐植酸产率与氧化时间的关系

Fig. 6 Relationship curves of humic acids yield of Shenfu coal and time

### 3 结 论

(1) 神府煤在固定床反应器低温热氧化降解中,不同密度级煤样的热氧化失重活性不同,D2组分热失重活性最高。氧化反应温度提高,热氧化失重量增加。不同密度级煤样的热氧化降解产物CO<sub>2</sub>的释放活性与相应的热失重活性相反。

(2) 80℃时不同煤样的热氧化失重量远高于60℃时的热失重量,并且80℃时氧化煤样的溶胀度远大于相对应的未氧化煤样及60℃时的氧化煤样。氧化时间在10~15 h时,氧化煤的溶胀度达到最大值。低温氧化过程中煤大分子同时发生交联和降解反应。氧化时间较短时和较高温度氧化时有利于煤大分子的降解。

(3) 腐植酸是煤低温氧化过程中的重要中间产物。随氧化时间的增加,氧化煤样的腐植酸产率增加,相应的溶胀度降低,煤大分子氧化降解程度增强。对于以煤为原料制备的降解材料而言,需控制煤低温氧化产物主要以腐植酸为主。

### 参考文献:

- [1] 李侃社,周安宁.煤基材料研究进展[J].高分子材料科学与工程,2001,17(4):19~22.
- [2] 冯诗齐.微机在MPV3显微光度计控制与数据处理中的应用[J].现代医学仪器与应用,1999,11(4):16~17.
- [3] 杨志远,周安宁.神府煤光催化氧化降解过程的FTIR研究[J].煤炭学报,2005,30(6):759~763.
- [4] 姜玉凤,李侃社,周安宁,等.神府煤光催化氧化产生腐植酸的特性研究[J].煤炭转化,2004,27(4):83~86.
- [5] 谢克昌.煤的结构与反应性[M].北京:科学出版社,2002.425~438.
- [6] 舒新前,葛岭梅,王祖纳,等.神府煤岩组分结构特征及其差异[J].燃料化学学报,1996,24(5):426~433.