

文章编号: 0253-9993(2009)09-1244-05

煤的光-热耦合氧化研究

孙 鸣, 周安宁, 张亚婷, 杨伏生, 汪广恒

(西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘 要: 研究了神府煤光氧化和热氧化耦合反应性. 在 O₂ 气氛中, CO₂ 释放量大幅度增加, 气体产物主要为 CO₂ 和 CO, 同时有 CH₄ 释放, 各组分的浓度大小表现为: CO₂ ≫ CO > CH₄, 其中 CO₂ 的浓度随反应温度升高而增加, 并在反应 2 h 时达到最大值, 紫外光照射可明显促进 CO₂ 和 CO 释放, 温度升高, CO 和 CH₄ 释放速率增加. 光氧化主要生成 CO 和腐植酸, 热氧化导致 C—C 键断裂生成 CH₄, 特别是在高温条件下, 能把 CO 和腐植酸进一步氧化为 CO₂. 光氧化和热氧化耦合不仅提高了反应气体产物的选择性, 而且对提高煤中总腐植酸含量有明显的协同作用, 同时导致酚羟基官能团的形成.

关键词: 煤; 光氧化; 反应性

中图分类号: TQ530.2 **文献标识码:** A

Study on photo coupled thermo-oxidation of Shenfu coal

SUN Ming, ZHOU An-ning, ZHANG Ya-ting, YANG Fu-sheng, WANG Guang-heng

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

Abstract: The reactivity of Shenfu coal in photo coupled thermo-oxidation was investigated. In oxygen atmosphere, the release amount of CO₂ greatly increase, and the main gas products are CO and CO₂ with some CH₄. The concentration of gas products is in the order of CO₂ ≫ CO > CH₄. The CO₂ concentration increases with increasing temperature, and reaches maximum after 2 h. UV irradiation can obviously promote the release of CO₂ and CO. The release rates of CO and CH₄ increase with increasing temperature. The main products of photo-oxidation are CO and humic acids, while thermo-oxidation may generate CH₄ caused by the breaking of C—C bonds, and especially at high temperature CO and humic acids are further oxidized into CO₂. Photo coupled thermo-oxidation improve the selectivity of gas products and demonstrate obvious synergistic effect to increase humic acids content of coal, and meanwhile lead to the formation of phenolic hydroxyl.

Key words: coal; photo-oxidation; reactivity

化学氧化是研究煤结构和制备煤基化学品的重要途径. 曾有许多研究者将过氧化氢^[1]、次氯酸钠^[2]、高锰酸钾^[3]、四氧化钨^[4]等氧化剂用于煤的氧化反应和煤结构的研究. Hayatsu 等^[5]研究了紫外光照射处理对烟煤溶剂抽提的影响. 周安宁等^[6-11]较系统地研究了常温紫外光照射条件下煤氧化反应性, 发现光催化氧化可以提高煤的氧化反应性和产物选择性. 为此, 本文拟研究神府煤的光-热耦合氧化气体产物的

收稿日期: 2008-10-27 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20676110)

作者简介: 孙 鸣 (1981—), 男, 宁夏银川人, 硕士研究生. Tel: 029-85583549, E-mail: sunming1982@126.com; 联系人: 周安宁 (1962—), 男, 教授, 博士生导师. Tel: 029-85583182, E-mail: zhouanning2004@yahoo.com.cn

组成, 氧化煤中腐植酸含量及酸性官能团含量变化, 分析神府煤的光氧化和热氧化耦合规律, 进一步为煤的光氧化定向转化技术提供实验依据。

1 实验部分

1.1 样品制备

研究煤样为神府 3^{-1} 新鲜煤样, 采自陕西府谷县新民镇的大高粱煤矿。煤样的制备、工业分析和元素分析见文献[12]。将真空干燥好的煤样按文献[13]方法进行腐植酸提取, 然后进一步按文献[14]方法脱去煤中的矿物质, 最后于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h , 制得脱去原生腐植酸和脱矿物质的研究煤样, 以FHMC表示。

1.2 FHMC的光氧化及热氧化

将一定量FHMC置于平板型光催化反应器(图1)内, 首先通入气体(氧气或氮气)使反应器内气氛完全被所通入的气体置换, 然后控制该气体流量为 $1\text{ L}/\text{min}$; 反应温度分别控制在 $40, 60, 80, 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 紫外光照射($\lambda = 253.7\text{ nm}$, $6 \times 40\text{ W}$)时间分别取 $0.5, 1, 1.5, 2, 4, 6, 8, 10, 12\text{ h}$; 不同条件下所获得样品用 $R - UV - T - t$ 表示, R 为反应气氛(O_2 或 N_2); UV 为紫外光照射; T 为反应温度; t 为反应时间。

1.3 产物组成分析与表征

采用SP-3430气相色谱仪对反应气体产物进行分析, 色谱分析条件: 色谱柱为Porapak N(C_1, C_2 气体)和5A(O_2, N_2); 柱温分别: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 载气为 H_2 ; 助燃气为 H_2 和空气; H_2 流速为 $0.35\text{ mL}/\text{min}$, 空气流速为 $0.42\text{ mL}/\text{min}$ 。标准气体由北京分析仪器厂提供; 用 50 mL 针管吸取不同反应时间的气体产物按上述条件进行分析。

氧化FHMC样中腐植酸总产率是根据GB/T11957-2001规定, 采用容量法进行测定(原煤样腐植酸含量 4.6% , FHMC样的总腐植酸含量 2%); 研究样品中总酸性基、羧基等含氧官能团采用文献[15]的方法进行测定。

在SM-6700F型场发射扫描电子显微上观察FHMC氧化前后颗粒表面显微形貌变化。

2 结果与讨论

2.1 FHMC在光氧化与热氧化过程中释放的气体产物

FHMC经过真空干燥基本消除了煤粒原吸附态的 $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$ 等气体, 同时对反应载气进行了空白样测定, 计算过程中消除了反应载气中其他气体的影响, 煤样在反应中产生的气体应是光氧化与热氧化的产物。

图2~4分别给出了在固定床反应器中, 不同气氛和温度及紫外光照射下 CO_2, CO 和 CH_4 释放量随反应时间的变化关系。

图2~4的结果表明, 煤氧化过程中气体产物的组成和释放量因反应条件的不同而存在较大差异。在 N_2 气氛中, 气体产物主要为 CO_2 和 CO (图2, 3), 无 CH_4 释放(图4), 紫外光照射有助于提高 CO_2 和 CO 释放量, 但对 CH_4 释放量几乎没有影响, 随温度升高, CO 释放量降低, CO_2 释放量略有增加。

在 O_2 气氛中, 无紫外光照射气体产物主要为 CO_2, CO 和 CH_4 , 并且这些气体产物的释放量明显增加, 其中 CO_2 释放量增加幅度最大, 浓度大小表现为 $\text{CO}_2 \gg \text{CO} > \text{CH}_4$, 其中 CO_2 的浓度随反应温度的升高而增加, 并在反应 2 h 时达到最大值, 而温度变化对 CO 和 CH_4 影响较小, 但随反应时间的延长, 其浓度呈增加趋势, CO 释放量在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 甚至小于氮气气氛有紫外光照射时 CO 的释放量。与无紫外光照射

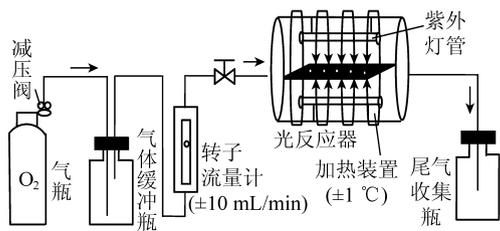


图1 氧化反应装置

Fig. 1 Oxidation reaction system

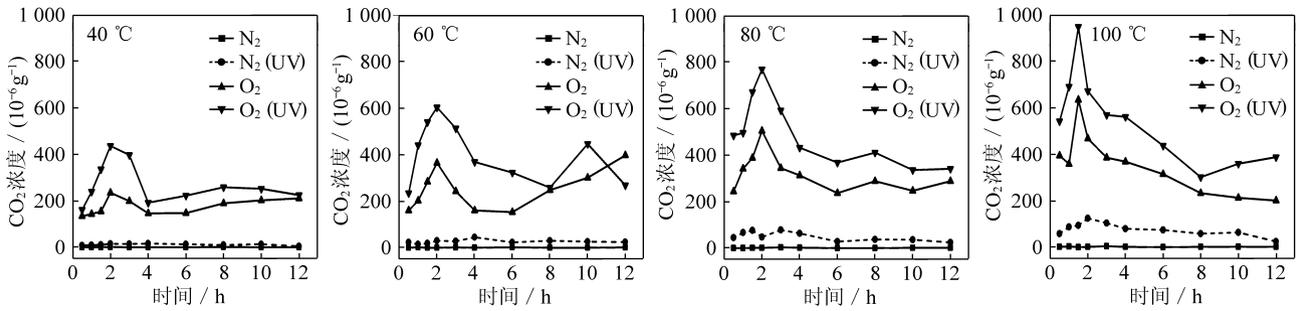
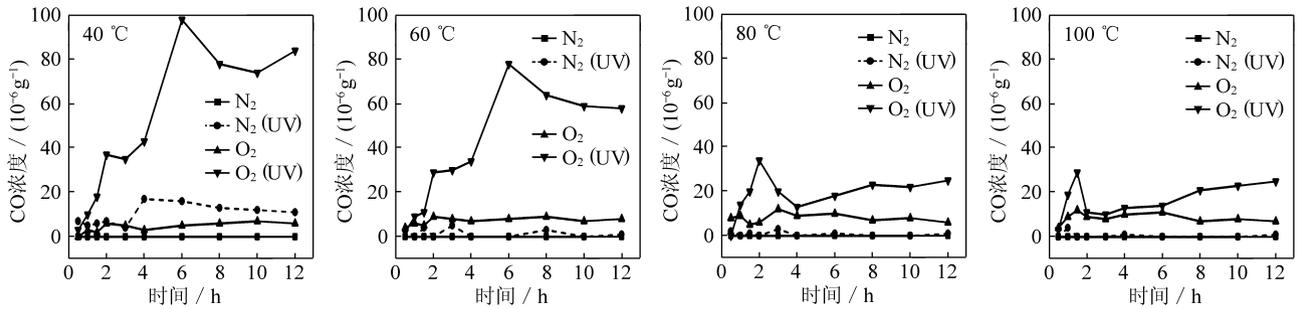
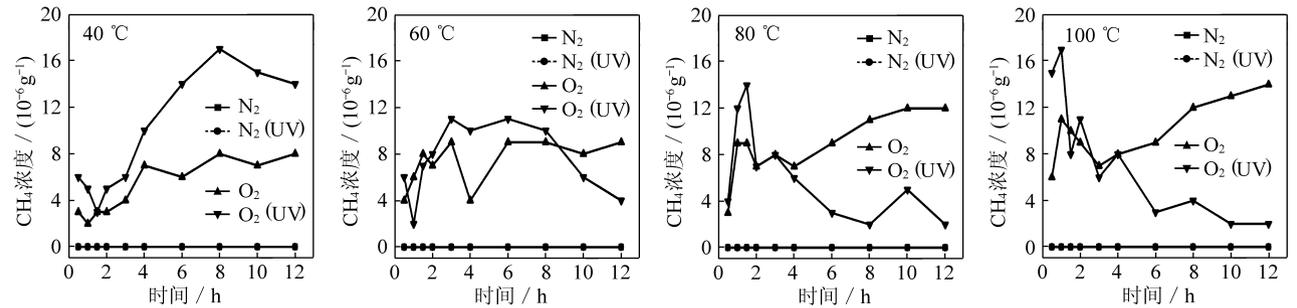
图2 FHMC氧化反应CO₂释放曲线Fig. 2 CO₂ release curves in oxidation of FHMC

图3 FHMC氧化反应CO释放曲线

Fig. 3 CO release curves in oxidation of FHMC

图4 FHMC氧化反应CH₄释放曲线Fig. 4 CH₄ release curves in oxidation of FHMC

相比,在O₂气氛中,紫外光照射可显著提高CO₂和CO释放量,反应温度提高,CO和CH₄浓度达到最大值所需的反应时间缩短,但其释放量降低,并且进一步随着反应时间的延长呈现明显降低趋势.因此,紫外线照射下降低反应温度更有利于提高CO和CH₄的释放量.CO释放量主要随温度的升高呈下降趋势,可归因于光氧化与热氧化的耦合作用,使CO转化为CO₂的速率增加.

由图4发现,在N₂气氛中,无论有无紫外光照射都没有CH₄的产生,说明仅在紫外光的照射条件下,煤不能分解产生CH₄气体,而在O₂存在条件下,无论有无紫外光照射,均有CH₄产生,但低温条件下紫外光照射可以促进煤的氧化分解,并可提高CH₄释放量.

从实验结果可以看出,紫外光可以激发煤中连在稠环上的大量羟基、酚羟基等官能团氧化断裂降解,从而产生CO₂和CO.O₂气氛中,温度的升高对煤是热氧化,当加以紫外光照射时,二者产生协同耦合作用使煤的分解加剧,反应温度提高使反应速率加快.紫外光的存在一方面可以激发煤中的发色团,另一方面可以激发氧气产生臭氧,臭氧的氧化能力强于氧气,可以与煤中的活性基团产生更多的自由基,促使煤的分解,从而提高煤的氧化程度,使更多中间产物转化为CO₂.

2.2 光-热耦合氧化对 FHMC 表面形貌及其组成结构的影响

图5为光-热耦合氧化前后 FHMC 表面形貌变化,可以看出,光-热耦合氧化导致煤颗粒表面轮廓由清晰、粗糙转变为轮廓模糊、光滑。

图6为不同反应条件 FHMC 中的腐植酸产率与反应时间的变化关系。由图6可以得知:在 N_2 气氛中,无论有无紫外光照射,煤中总腐植酸含量随反应时间的增加,先快速增加,反应1 h左右达到最大值,然后略有下降随后趋于稳定。但在 O_2 气氛中,无论有无紫外光照射,煤中总腐植酸含量随反应时间的增加,先快速增加,反应2 h左右达到最大值,然后逐步下降。

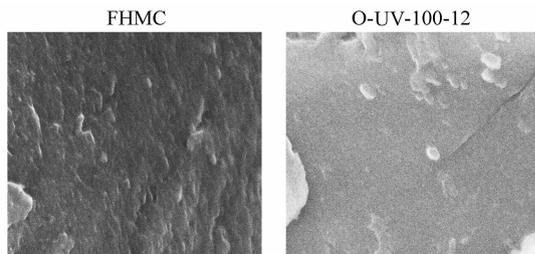


图5 神府煤的 SEM

Fig. 5 SEM photos of Shenfu coal

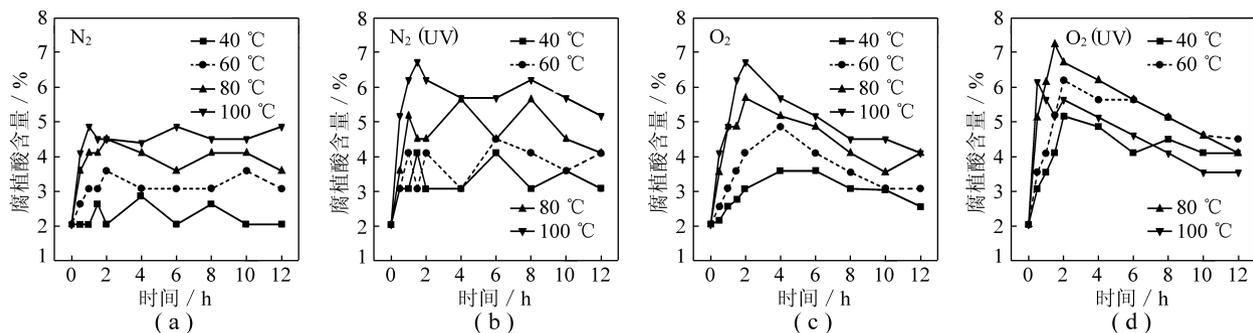


图6 反应气氛及时间对腐植酸产率的影响

Fig. 6 Effect of reaction atmospheres and time on humic acids yield of oxidized FHMC

由图6(a), (c)可知,无紫外光照射,无论是氮气气氛还是氧气气氛,煤中总腐植酸含量均随反应温度的提高而增加。由图6(b), (d)可知,在紫外光照射下,出现温度交叉现象, N_2 气氛中,不同温度条件总腐植酸含量大小顺序为 $100\text{ °C} > 80\text{ °C} > 60 \sim 40\text{ °C}$,而在 O_2 气氛中,不同温度条件总腐植酸含量大小顺序为 $80\text{ °C} > 100\text{ °C} > 60 \sim 40\text{ °C}$ 。结果表明,紫外光照射有助于加速腐植酸的生成。光氧化主要生成CO和腐植酸,热氧化则还可能导致C—C键的断裂生成 CH_4 ,特别是在高温条件下,能将CO和腐植酸产物进一步氧化为 CO_2 。

表1为光-热耦合氧化前后 FHMC 中酸性官能团含量的变化。可以看出,煤样通过热氧化处理后 FHMC 总酸性增加,酚羟基在总酸性官能团中的百分比含量增加高于羧基;而当有紫外光存在时,羧基在总酸性官能团中的百分比含量增加高于酚羟基,这说明紫外光与热氧化的协同作用可以加深煤表面的氧化。

3 结 语

对比分析不同气氛和反应温度下 FHMC 氧化分解气体产物的组成可以发现,紫外光照射有助于激发煤中大分子结构的分解, O_2 气氛中,紫外光照射与温度耦合有利于提高煤的光氧化反应速率,并且可提高氧化煤中总腐植酸的含量。该研究工作表明,可通过开发高效光催化剂和改变氧化气氛,减少光氧化反

表1 煤样中酸性官能团含量

Table 1 Analysis results of oxygen-containing functional groups in the coal samples by air dry mmol/g

样 品	总酸性	羧基	酚羟基
FHMC	3.135	0.225	2.910
O-100-2(FHMC)	5.725	0.315	5.410
N-UV-100-2(FHMC)	4.025	0.300	3.725
O-UV-100-2(FHMC)	5.375	0.415	4.960

应中 CO_2 生成量, 提高 CO 和 CH_4 的生成量. 光-热耦合低温氧化有望成为煤温合化转化为洁净燃料 CO 和 CH_4 的新途径.

参考文献:

- [1] Mae K, Maki T, Miura K. Solubilization of an australian brown coal oxidized with hydrogen peroxide in conventionally used solvents at room temperature [J]. American Chemical Society: Division of Fuel Chemistry, 1997, 42 (1): 176-180.
- [2] Frank R Mayo, Norman A Kirshen. Oxidations of coal by aqueous sodium hypochlorite [J]. Fuel, 1979, 58 (10): 698-704.
- [3] Francisco Martin, Cesareo Saiz-Jimenez. Humic acids from lignite. 2. Alkaline permanganate oxidation [J]. Fuel, 1978, 57 (6): 353-356.
- [4] Henrik I Petersen, Hans P Nytoft. Oil generation capacity of coals a function of coal age and aliphatic structure [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37 (5): 558-583.
- [5] Hayatsu R, Scott R G, Moore L P, et al. Aromatic units in coal [J]. Nature, 1975, 257 (1 038): 378-380.
- [6] 姜玉凤, 杨志远, 周安宁, 等. 神府煤不同密度级组分光氧化残留物的研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35 (5): 628-632.
Jiang Yufeng, Yang Zhiyuan, Zhou Anning, et al. Study of residues of different density macerals of Shenfu coal after UV photooxidation [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 35 (5): 628-632.
- [7] Yang Zhiyuan, Zhou Anning, Qu Jianlin. The artificial network prediction on degradable properties of coal-filled films [J]. Journal of Coal Science and Engineering (China), 2005, 11 (2): 78-81.
- [8] 姜玉凤. 神府煤不同组分的光氧化特性 [J]. 煤炭科学技术, 2006, 34 (6): 54-56.
Jiang Yufeng. Photooxidation features of different combination for Shenfu coal [J]. Coal Science and Technology, 2006, 34 (6): 54-56.
- [9] 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.
Jiang Yufeng, Li Kanshe, Zhou Anning, et al. Photoactivated oxidization properties of Shenfu coal [J]. Coal Conversion, 2004, 27 (4): 83-86.
- [10] 杨志远, 周安宁, 杨伏生. 不同变质程度煤粉的低温光催化反应性 [J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36 (6): 759-763.
Yang Zhiyuan, Zhou Anning, Yang Fusheng. Reactivity of different rank coal powders in UV catalytic photooxidation [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36 (6): 759-763.
- [11] 李 慧, 张亚婷, 汪广恒, 等. 光氧化预处理对神府煤生物转化的影响 [J]. 应用化工, 2007, 36 (4): 325-327.
Li Hui, Zhang Yating, Wang Guangheng, et al. Impact of photooxidation pretreatment on Shenfu coal bioconversion [J]. Applied Chemical Industry, 2007, 36 (4): 325-327.
- [12] 张亚婷, 周安宁. 神府煤不同煤岩组分光氧化产物分析 [J]. 西安科技大学学报, 2008, 28 (2): 344-348.
Zhang Yating, Zhou Anning. Analysis of photo-oxidation products of Shenfu coal macerals [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2008, 28 (2): 344-348.
- [13] Peuravuori J, Žbáňková b, Pihlaja K. Aspects of structural features in lignite and lignite humic acids [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87 (9): 829-839.
- [14] Liu Quanrun, Hu Haoquan, Zhou Qiang, et al. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis [J]. Fuel, 2004, 83 (6): 713-718
- [15] 郭劫衡, 杨建丽, 刘振宇. 担载型煤直接液化催化剂的表征 [J]. 催化学报, 2000, 21 (2): 165-168.
Guo Jieheng, Yang Jianli, Liu Zhenyu. Characterization of in-situ impregnated iron catalyst for direct coal liquefaction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2000, 21 (2): 165-168.