

文章编号: 0253 - 9993 (2005) 06 - 0759 - 05

神府煤光催化氧化降解过程的 FTIR 研究

杨志远¹, 周安宁²

(1. 西安科技大学 材料科学与工程系, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 化学化工系, 陕西 西安 710054)

摘 要: 通过重液和离心分离法制备了不同密度级的神府煤组分, 在自制的光化学反应试验装置上, 采用 FTIR 分析方法研究了不同密度级的煤超细粉体在光氧化降解过程中的结构变化. 探讨了负载金属离子对不同密度级超细煤粉光氧化降解的催化活性. 结果表明: 不同密度级的煤样其光催化氧化降解的机理不同; 在光氧化中, 煤的甲基和亚甲基比芳香环更易发生氧化分解反应, 同时伴随一定程度的自交联反应; 金属离子对煤粉光氧化的催化活性顺序为 $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$.

关键词: 神府煤; 光氧化; 降解过程; FTIR; 金属离子; 催化

中图分类号: TQ531.6 **文献标识码:** A

Study on catalytic photo-oxidation degradation of Shenfu coal by FTIR

YANG Zhi-yuan¹, ZHOU An-ning²

(1. Dept. of Material Science & Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Dept. of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The different density grade components of Shenfu coal were prepared by sink-float method and centrifugal separation. The structural characteristics of Shenfu coal ultra-fine powder in photo-oxidation degradation were studied in a self-made photo-reactor. The catalysis abilities of transition metal ions for coal's components were also discussed. The results indicate that the mechanisms of different density grade's coal components in photo-oxidation degradation are different; the methyl and sub-methyl group are more liable to be photo-oxidized than the aromatic rings in the coal's structure; the order of catalysis abilities of the transition metal ions for coal is $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$.

Key words: Shenfu coal; photooxidation; degradation; FTIR; metal ion; catalysis

煤低温氧化机理是煤自燃的理论基础, 前人做了大量的研究工作^[1~6]. 传统的对煤低温氧化的研究着重解决如何抑制煤氧化, 避免煤炭自燃. 课题组将煤炭低温自燃原理成功地用于光、生物双降解材料的制备, 并取得了成功^[7].

煤是一种有机岩石, 其显著特点是以多环芳烃为主要成分的三维大分子物质, 大分子芳香团簇平均含有三四个缩合的芳环, 其中含有一定量 O, N, S 杂原子, 另外连有一些短链脂肪基团, 各团簇通过氢化芳香、醚、短脂肪桥键连接. 从化学角度看煤具有芳香大分子聚合物的一般特征, 煤中的多环芳烃及其过渡金属元素 Fe, Ti 等均具有一定的光敏化催化活性^[8]. 聚合物的光氧化降解研究在近年来取得了很多的

收稿日期: 2005-06-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20276056); 陕西省自然科学基金资助项目 (2003E225)

作者简介: 杨志远 (1968-), 男, 江西临川人, 副教授, 博士研究生. Tel: 029-85583307, E-mail: yzy_444@163.com

成果^[9], 而煤的光氧化降解直接研究几乎是空白, 在查找的文献中只有两篇报道了利用紫外光照射研究 Illinois烟煤的降解产物^[10,11]. 本文旨在煤低温氧化和聚合物的光氧化降解研究基础上, 从煤基光降解材料开发及煤精细化学品制备研究的角度, 研究神府煤的低温光氧化中结构变化, 揭示有关煤光氧化机理方面的信息.

1 试验部分

1.1 神府煤煤质及不同密度级组分分离

实验用煤为神府 3⁻¹煤. 煤样制备采用 ZK30型振动球磨, 粉碎后用布袋收集称为布袋料, $D_{50} = 5.5 \mu\text{m}$. 神府超细煤粉用 1:1 (体积比) 的 HCl按照 1:5固液比搅拌洗涤 1 h后过滤, 将滤渣按上述方法反复洗涤 5次, 得到脱灰煤. 脱灰煤样不同密度级组分的分离富集参考《煤粉(泥)实验室单元浮选试验方法》(GB/T 4757-2001), 以 ZnCl_2 为比重液, 在 3 500 r/min的转速下进行离心分离. 比重液的密度范围及不同密度级产物的收率见表 1, 煤质分析见表 2.

表 1 神府煤 3⁻¹不同密度级组分的收率

Table 1 The recycle ratios of different density grade components of Shenfu coal 3⁻¹

重液密度 / $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	D_0 (<1.350)	D_1 (1.350~1.375)	D_2 (1.375~1.400)	D_3 (>1.400)
收率 / %	4.76	35.30	40.22	19.72

表 2 神府煤 3⁻¹及不同密度级煤岩组分的煤质分析

Table 2 The analysis of Shenfu 3⁻¹ coal and its different density grade components

样 品	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	A_{d}	V_{d}	FC_{d}^*	$w(\text{C}_{\text{daf}})$	$w(\text{H}_{\text{daf}})$	$w(\text{N}_{\text{daf}})$	$w(\text{S}_{\text{daf}})$	$w(\text{O}_{\text{daf}})^*$
SFC (原煤)	7.29	4.27	36.42	59.31	81.75	4.79	1.10	0.38	11.95
AF-SFC (脱灰煤)	4.97	3.83	36.96	59.21	81.23	4.85	1.03	0.35	12.56
D_1 (1.350~1.375 g/cm^3)	5.25	3.07	36.26	60.27	61.94	4.16	1.06	0.34	32.51
D_2 (1.375~1.400 g/cm^3)	3.49	9.31	29.28	61.41	65.68	5.05	1.18	0.33	27.76
D_3 (>1.400 g/cm^3)	6.45	12.12	33.74	54.14	73.31	5.04	1.10	0.45	20.10

* 用差减法计算得出.

1.2 煤粉的改性

取一定量的煤粉及其不同密度级组分浸泡在金属氯化物溶液中 (1 mol/L ; Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Ce^{3+} , La^{3+}), 室温下搅拌 10 h, 抽滤洗涤直到氯离子完全洗涤除去. 在 105^o 真空条件下干燥 24 h, 得到负载有金属离子的改性煤粉.

1.3 煤粉光氧化降解实验

在自制的光反应装置 (图 1) 进行煤粉光氧化降解. 光反应装置包括 3部分: 供氧系统、光反应系统和吸收系统. 其中光反应系统由温度控制系统、时间控制系统、光源 (6根紫外光灯: $\lambda = 254 \text{ nm}$, $P = 40 \text{ W}$)、U型石英管式反应器和硅胶导气管组成; 吸收系统为串联 3组盛有氢氧化钡吸收液的锥形瓶. 控制光反应装置体系温度为 $(60 \pm 3) ^\circ\text{C}$, 氧气流速为 $30 \text{ mL}/\text{min}$.

1.4 FTIR 分析

采用美国 NICOLET公司 Nexus 870型傅里叶变换红外光谱仪测定煤样光氧化前后的

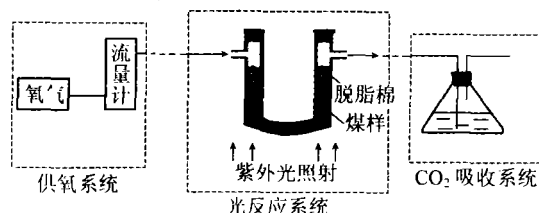


图 1 煤粉光氧化降解实验装置

Fig. 1 The experimental equipment of coal photo-oxidation

结构变化. 光谱仪分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 40 次, 测定范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, DTGS 检测器 (氘化硫酸三胍). KBr 压片制样, 煤样 溴化钾 = 1 150. 将谱线做自动基线校正及平滑处理.

2 结果与讨论

2.1 神府煤及其不同密度级组分结构的差异

由表 1 可以看出, 神府煤的煤岩组分主要富集在 $1.350\sim 1.375\text{ g/cm}^3$ (D_1), $1.375\sim 1.400\text{ g/cm}^3$ (D_2) 及大于 1.400 g/cm^3 (D_3) 3 个密度范围内. 表 3 为这些样品的 FTIR 特征谱峰归属^[12]及相对强弱的对比.

表 3 神府煤及不同密度级组分 FTIR 归属及光谱特征

Table 3 The FTIR characteristics of different density grade components of Shenfu coal

波速 / cm^{-1}	归 属	谱峰变化特征
3 700 ~ 3 620	高岭石	AF - SFC < $D_1 \sim D_2$ < SFC < D_3
3 600 ~ 3 100	氢键缔合 —OH, —NH, —NH ₂ 伸缩振动	SFC ~ AF - SFC < D_3 < D_2 < D_1 ; D_1 和 D_2 很强
3 100 ~ 3 000	芳烃 CH 伸缩振动	SFC ~ AF - SFC < $D_1 \sim D_2$ < D_3 , 并且均较弱
2 970 ~ 2 900	—CH ₂ , —CH ₃ 对称伸缩振动	SFC ~ AF - SFC < D_1 (较弱); $D_2 \sim D_3$ (强)
2 880 ~ 2 800	—CH ₂ 不对称伸缩振动	SFC ~ AF - SFC < $D_1 \sim D_2 \sim D_3$, 均较弱
1 700 ~ 1 800	—COOH, —CO 振动	SFC ~ AF - SFC < D_3 (弱), $D_2 \sim D_3$ (无)
1 580 ~ 1 650	羧酸根, 芳烃炭炭双键	SFC ~ AF - SFC < D_3 < D_1 < D_2 (强)
1 400 ~ 1 580	—CH ₂ , —CH ₃ 面内弯曲振动, 炭炭双键	SFC ~ AF - SFC < $D_3 \sim D_1$ < D_2 (强)
1 320 ~ 1 370	烷基 —CH ₃ 面内弯曲振动	SFC ~ AF - SFC < $D_1 \sim D_2 \sim D_3$, 均较弱
1 100 ~ 1 200	各种醚键振动吸收	SFC ~ AF - SFC < $D_1 \sim D_3$ < D_2
1 000 ~ 1 050	黏土矿物	D_1 < D_2 < SFC ~ AF - SFC, D_1 < D_3
870 ~ 750	芳烃取代基弯曲振动, 有 3 个对应的吸收峰, 表示芳环的取代程度的差异	SFC, AF - SFC, D_1 和 D_3 各不相同, $D_2 \sim D_1$ 峰形相近并与其它样品不同, 前组表现较高的取代度

由表 3 可知: 神府原煤、脱灰煤以及不同密度级的煤样, 在官能团结构上存在明显差别, 特别是不同密度级的煤岩样品在官能团含量及分布上表现一定的特征性. 神府原煤 (SFC) 和脱灰煤 (AF - SFC) 羟基吸收峰位置明显向低波数移动, 说明有较强的氢键缔合作用, 而不同密度级组分氢键缔合作用较弱. 另外, D_2 的结构单元中含有较多的长链烷基侧链; D_1 和 D_2 低密度级组分含有较高的羟基官能团, 密度较高的组分 D_3 中矿物质相对富集, 并且芳香度和芳环取代度较高.

2.2 神府煤及不同密度级组分光氧化降解特性

图 2 是神府煤及不同密度级煤岩组分在设定条件下 (体系温度为 (60 ± 3)), 氧气流速为 30 mL/min 光氧化 50 h 后的红外光谱. 图 2 说明光氧化后, 神府煤及相应的煤岩组分各吸收峰明显减

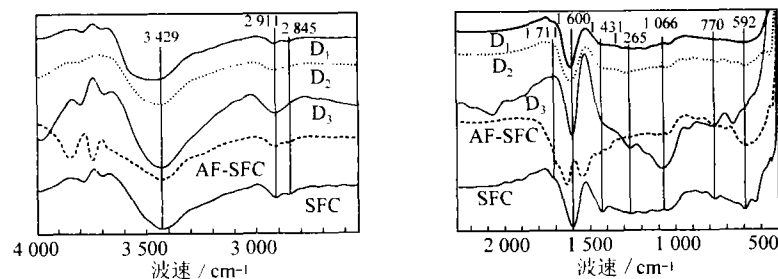


图 2 神府煤及其不同密度级组分光氧化 50 h 后的红外光谱

Fig. 2 The absorbent FTIR of Shenfu coal and its different density grade components after 50 photo-oxidation

弱, D_1 和 D_2 组分在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近的缔合羟基吸收峰明显降低. D_3 组分在该位置的羟基吸收峰光氧化前后变化不大, 而原煤和脱灰煤的羟基吸收峰明显增强. $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 840\ \text{cm}^{-1}$ 附近的烷基振动吸收峰明显减弱, 表明甲基和亚甲基易发生光氧化分解. $1\ 580\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 区域的吸收峰其结构归属较复杂, 其主要为芳环的面外振动吸收, 但常受羰基等含氧官能团的影响. 在该区域, 光氧化后原煤的吸收峰分裂, 而其它光氧化样品的相应吸收峰与光氧化前相比明显减弱, 位置向高波数区略有移动. 值得注意的是, D_2 组分在光氧化后, 羟基吸收峰明显降低, 而在 $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰明显增加, 说明不同密度级的煤样光氧化降解机理是不同的.

2.3 光氧化时间对神府煤结构的影响

为了清晰地反映神府煤在光氧化不同时间段结构的变化, 笔者分析了不同光氧化时间 D_2 ($1.375\sim 1.400\ \text{g}/\text{cm}^3$) 密度级组分的差减红外光谱, 如图 3 所示. 可以看出, 在 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 840\ \text{cm}^{-1}$ 附近的甲基和亚甲基振动吸收峰随光氧化时的变化规律.

在光氧化 6 h 后 (P_1 , P_2), 该位置振动吸收峰的强度明显减弱; 在光氧化 14 h 后 (P_3), 此振动吸收峰的强度依旧减弱, 但幅度很小; 在光氧化 26 h 后 (P_4), 该吸收峰的强度出现明显增大; 在光氧化 38 h 后 (P_5), 该峰的强度保持增大的势头, 增大幅度明显减小; 在光氧化 50 h 后 (P_6), 该位置振动吸收峰再次明显减弱, 在图谱上基本消失. 在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近的芳香环等吸附峰变化呈现出相似规律性, 可能归因于光氧化过程中羰基官能团的变化. 由此表明: 煤在光氧化中, 甲基和亚甲基比芳香环更易发生氧化分解反应.

随着光照时间的延长, 煤大分子结构中的游离羟基、烷基、酚羟基等出现相应的自交联反应, 分解反应与交联反应相竞争, 当自交联反应占主导地位时, 出现相应吸收峰增强的现象; 但随着光氧化时间的进一步延长, 羰基官能团等增加, 有效地促进了烷基及煤大分子主体的分解, 在 FTIR 谱图上表现出光氧化 50 h 后, 相应的官能团吸收峰普遍减弱.

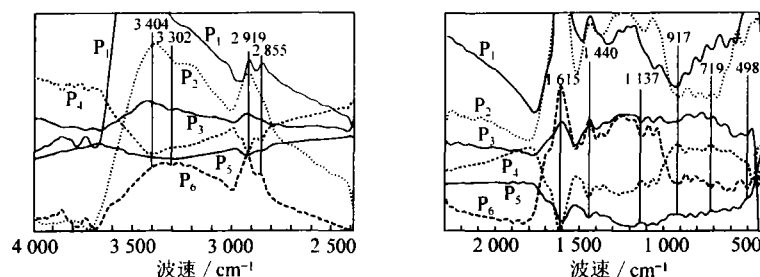


图 3 不同光氧化时间 D_2 组分的差减红外光谱

Fig. 3 The subtract absorbent FTIR of D_2 density grade component of Shenfu coal after photo-oxidation in different time

差减方法: 差减红外光谱 = 煤粉光氧化后一时刻红外光谱 - 前一时刻红外光谱; P_1 —— D_2 组分光氧化 2 h - D_2 原样;

P_2 —— D_2 组分光氧化 6 h - D_2 光氧化 2 h; P_3 —— D_2 组分光氧化 14 h - D_2 光氧化 6 h; P_4 —— D_2 组分光氧化 26 h - D_2 光氧化 14 h;

P_5 —— D_2 组分光氧化 38 h - D_2 光氧化 26 h; P_6 —— D_2 组分光氧化 50 h - D_2 光氧化 38 h

2.4 金属离子对神府煤光氧化的催化作用

选择神府煤 D_2 ($1.375\sim 1.400\ \text{g}/\text{cm}^3$) 组分研究不同金属离子对煤粉光氧化的催化作用, 通过对比光氧化后负载不同离子煤粉的 FIR 特征峰面积和衰减程度来反映不同离子的催化能力, 采用内标法对特征峰面积进行了校正 (表 4).

从 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 840\ \text{cm}^{-1}$ 附近的烷基振动吸收峰减弱程度看, 金属离子催化活性顺序为 $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$. 从 $1\ 496\sim 1\ 384\ \text{cm}^{-1}$ 烷基弯曲振动减弱程度看, 也大致符合这一规律. 这与煤粉失重速率和 CO_2 释放速率的变化规律也基本一致.

表 4 担载金属离子的神府煤 D_2 组分光氧化 50 h 后甲基吸收峰强度的变化Table 4 The intensity changes of methyl absorbent FTIR of D_2 density grade component of Shenfu coal loaded with different cations after 50 hours photo-oxidation

煤 样	2 920 (3 000 ~ 2 780 cm^{-1})		1 460 (1 496 ~ 1 384 cm^{-1})	
	峰面积	衰减程度 /%	峰面积	衰减程度 /%
D_2 担载 Ni^{2+}	0.206 2	84.4	0.157 4	78.7
D_2 担载 Ce^{3+}	0.477 1	63.9	0.237 8	67.8
D_2 担载 Co^{3+}	0.344 4	74.0	0.169 2	77.1
D_2 担载 Fe^{3+}	0.531 7	59.8	0.242 0	67.3
D_2 担载 La^{3+}	0.469 0	64.6	0.199 0	73.1
D_2 原组分	1.323 0		0.739 0	

注: 衰减程度 = $(1 - \text{担载离子的神府煤 } D_2 \text{ 组分峰面积} / D_2 \text{ 原组分的对应峰面积}) \times 100\%$.

3 结 论

(1) 神府煤的煤岩组分主要富集在 $1.350 \sim 1.375 \text{ g/cm}^3$ (D_1), $1.375 \sim 1.400 \text{ g/cm}^3$ (D_2) 及 1.400 g/cm^3 (D_3) 3 个密度级别中. D_1 和 D_2 低密度组分含有较高的羟基官能团, 密度较高的组分 D_3 中矿物质富集, 并且芳香度和芳环取代度较高.

(2) 不同密度级的神府煤样其光催化氧化降解的机理不同, 甲基和亚甲基易发生光氧化分解.

(3) 煤在光氧化中, 亚甲基比芳香环更易发生氧化分解反应, 同时伴随相应的自交联反应, 煤分子结构变化是氧化分解和自交联反应竞争的综合表现.

(4) 过渡金属离子对煤粉光氧化有促进作用, 其催化活性顺序为 $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$.

参考文献:

- [1] 李文, 李保庆. 煤的低温氧化与自燃 [J]. 煤炭转化, 1995, 18 (1): 10 ~ 18
- [2] 邓军, 文虎, 徐精彩. 煤自然发火预测理论及技术 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2001. 5 ~ 10
- [3] Liotta R, Brons G, Isaacs J. Oxidative weathering of illinois No. 6 coal [J]. Fuel, 1983, 62: 781 ~ 791.
- [4] Itay M, Hill C, Glasser D A. Study of the low temperature oxidation of coal [J]. Fuel Processing Technology, 1989, 21: 81 ~ 97.
- [5] 葛岭梅, 薛韩玲, 徐精彩, 等. 对煤分子中活性基团氧化机理的分析 [J]. 煤炭转化, 2001, 24 (3): 23 ~ 28
- [6] 董庆年, 陈学艺, 靳国强, 等. 红外发射光谱法原位研究褐煤的低温氧化过程 [J]. 燃料化学学报, 1997, 25 (4): 334 ~ 338
- [7] 周安宁, 葛岭梅, 曲建林, 等. 多功能全降解薄膜 [P]. 中国专利: ZL 00113989. 4, 2003
- [8] 陈文敏, 张自劭. 煤化学基础 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1993. 192 ~ 196
- [9] 宋心琦, 周福添, 刘剑波. 光化学: 原理·技术·应用 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 274 ~ 280
- [10] Hayatsu R, Scott R G, Moore L P, et al Aromatic units in coal [J]. Nature, 1975, 257: 378 ~ 380
- [11] Hayatsu R, Winnas R E, Scott R G, et al Oxidative degradations studies of coal and solvent refined coal [J]. Preprints of Papers-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1977, 22 (5): 156 ~ 168
- [12] 孟灵芝, 何永炳. 有机波谱分析 [M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1997. 1 244