

# Photo-Oxidation and Influencing Factor Based on HuaYingShan Coal

Yonggang Hou<sup>1</sup>, Anning Zhou<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Material Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, xi'an, China

<sup>2</sup>Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, China

Email: hyg15158@163.com

**Abstract:** Interest in coal's photo-oxidation has grown rapidly for it is a very important method to the application of coal cleanly and high additional value. The photo-oxidation of coal is studied on the condition of ultraviolet light and oxygen by photoreaction device which made by ourselves. Five factors are selected as discussion for the photo-oxidation of coal. It is found that the oxygen flow affects the initial reaction rate of coal's photo-oxidation, 30ml/min oxygen can eliminate the influence of external diffusion. Select ultrafine coal can eliminate the influence of internal diffusion. Coal's photo-oxidation rate increased with increasing light intensity and temperature. The result also shows that coal's photo-oxidation rate increased with the decreasing particle size. Vitrain has more photo reactivity than fusain but initial reactivity takes on contrary changes.

**Keywords:** coal; photo-oxidation; maceral; ultrafine

## 华莹山煤的光氧化及影响因素分析

侯永刚<sup>1</sup>, 周安宁<sup>2</sup>

<sup>1</sup>西安工业大学材料与化工学院, 西安, 中国, 710032

<sup>2</sup>西安科技大学化学与化工学院, 西安, 中国, 710054

Email: hyg15158@163.com

**摘要:** 煤炭的光氧化作为煤炭洁净化、高附加值利用的重要手段正受到很大关注。本文通过自制的光反应装置, 研究了华莹山煤在紫外光及通氧条件下的氧化, 结果表明氧气流量主要影响煤发生光氧化反应的初始反应速率, 选择每克煤 3ml/min 的氧气流量可以消除外扩散对煤光氧化反应的影响; 选择超细华莹山煤 (D<sub>90</sub><75μm) 可以消除内扩散对煤光氧化反应的影响; 光强度增加、温度升高均可提高煤的光氧化程度; 煤样的光反应程度随粒度减小而增加; 镜煤的光反应性大于丝炭; 丝炭的初始反应性较高。

**关键词:** 煤; 光氧化; 显微组分; 超细

### 1 引言

直接燃烧供热和发电是煤炭利用的传统方式, 但燃煤却在消耗不可再生资源的同时给环境也带来了严重的污染<sup>[1]</sup>。因此, 如何将煤炭洁净化、高附加值转化利用一直是摆在广大研究工作者面前的重要课题<sup>[2]</sup>。

从宏观及微观煤岩组成上讲, 煤是一种有机岩石, 其显著的特点是结构主要以多环芳烃为主的三维大分子物质, 其中含有一定量的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

脂肪桥连接。此外, 煤中还含有一定量的过渡金属配合物。从化学家的眼光看, 这些都是煤可以发生光氧化反应的结构基础<sup>[3-4]</sup>。对煤光氧化的研究是探索煤新的利用途径不可缺少的重要内容正受到人们的很大关注<sup>[5-7]</sup>。

本文通过自制的光反应装置, 研究煤在紫外光及氧气条件下的光氧化, 并讨论反应过程中氧气流量、煤粉粒度、紫外光强、环境温度及煤中显微组分对煤光氧化反应的影响。研究结果将对煤的综合利用提供有益的参考。

## 2 实验部分

### 2.1 主要原料与设备

华荃山煤(D90=270 $\mu\text{m}$ )、华荃山煤(D90=75 $\mu\text{m}$ )、超细华荃山煤(D90=10 $\mu\text{m}$ )、华荃山镜煤、华荃山丝碳均由西安科技大学提供。

光氧化试验装置(自制)、TG328B型分析天平(上海精科仪器公司生产)。

### 2.2 光反应装置

自行设计的光反应装置如图1所示:

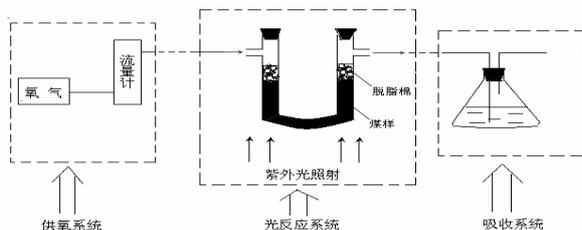


Figure 1 Diagram of photo react device  
图1 光反应装置简图

图1中光反应装置包括三部分: 供氧系统、光反应系统和吸收系统。其中供氧系统由气瓶、减压阀、流量控制系统、缓冲瓶和导气管组成; 光反应系统由温度控制系统、时间控制系统、光源(八根紫外光灯管,  $\lambda=254\text{nm}$ ,  $P=40\text{W}$ )、U型石英管式反应器和硅胶导气管组成; 吸收系统为串联三组盛有氢氧化钡吸收液的锥型瓶。

### 2.3 煤样在光氧化反应中失重量的测定

用分析天平准确称量已于100 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥至恒重的煤样10.0000克(精确到0.0001g), 装于U形石英管中, 通一定流量的氧气, 控制恒温并用紫外光照射。经一定时间, 取出U形石英管称量, 用差减法计算失重量, 根据失重量的大小判断各因素对煤光氧化的影响。

## 3 结果与讨论

### 3.1 氧气流量对反应的影响

在气-固相反应中, 气相反应物首先通过包围在固相反应物颗粒外表面的气膜扩散到固相反应物的外表面而发生反应。一般情况下, 气膜对扩散阻力随气流流量的增加而减小, 故可通过考察气相反应物的流量对反应的影响来判断通过气膜的扩散是否对反应起

控制作用, 从而选择适当的气相流量来消除外扩散对反应速度的影响。

实验采用超细华荃山煤(D90=10 $\mu\text{m}$ ), 反应温度为40 $^{\circ}\text{C}$ , 8根紫外光灯管( $\lambda=254\text{nm}$ ,  $P=40\text{W}$ )。图2为不同氧气流量下超细华荃山煤粉的累积失重量-光照时间曲线。

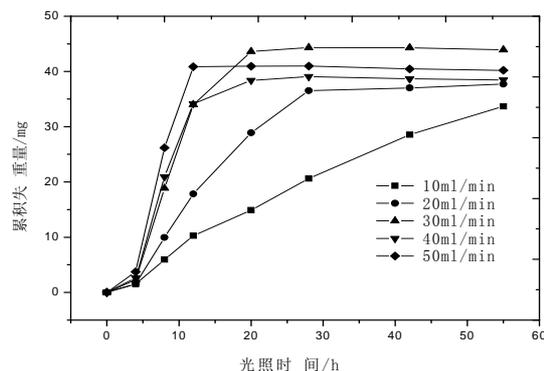


Figure 2 Influence of oxygen flow on coal's photo-oxidation  
图2 氧气流量对煤光氧化的影响

从图2可以看出: 煤与氧发生光氧化反应的过程中, 在氧气流速较小的情况下, 反应受外扩散的影响; 当氧气流速高于30ml/min时, 初期反应速度较快, 很快达到平稳氧化。所以选择氧流量在每克煤3ml/min, 便可消除外扩散对反应的影响。

### 3.2 粒径对反应的影响

从气-固相反应的角度来看, 内扩散对反应活性、选择性、动力学参数等都有很大的影响, 所以判断反应是否受内扩散的影响也很重要。煤的内部存在着许多孔隙, 因此, 在研究其与气相的反应时, 还必须考察内扩散对反应速度的影响。

选择三个粒径的华荃山煤(D90分别为270 $\mu\text{m}$ 、75 $\mu\text{m}$ 和10 $\mu\text{m}$ )作为研究对象, 氧气流量均为30ml/min, 环境温度为40 $^{\circ}\text{C}$ , 在8根紫外光灯管( $\lambda=254\text{nm}$ ,  $P=40\text{W}$ )的照射下测定不同时间各煤样反应所产生的失重量, 作累积失重量-光照时间曲线如图3所示。

从图3可以看出: 在反应初期, 小粒径煤样的失重量比大粒径煤样的失重量小, 随着反应的进行, 小粒径煤样的失重速率超过大粒径煤样的失重速率; 至反应达到平衡时, 小粒径煤样的总失重量大于大粒径煤样的总失重量。这是由于小粒径煤样具有大的比表

面，在反应开始阶段，有较多的活性点发生反应，但同时由于其大的比表面，势必会有更多的氧和反应产物吸附到煤的表面，从而在宏观上表现为失重量比大粒径煤样的失重量小。在反应后期，氧在各煤样中的吸附达到了饱和，此时，宏观的失重量主要由光氧化反应放出小分子的量的多少决定，而由于小粒径煤样对氧的吸附量高，表面氧的浓度大，发生光氧化反应放出小分子的程度高，最终总失重量大。

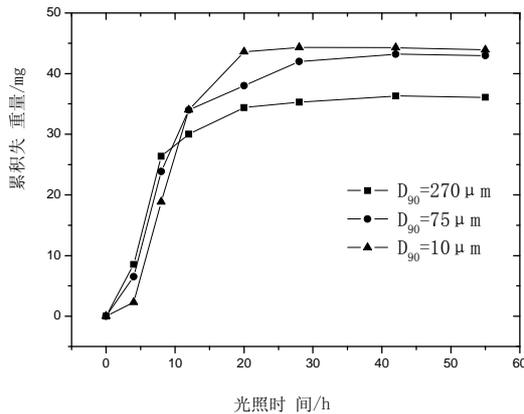


Figure 3 Influence of particle size on coal's photo-oxidation  
图3 粒径对煤光氧化的影响

综上，煤样在较大粒径（270 $\mu m$ ）下，反应速度较低。当煤样的粒径小于 75 $\mu m$  时反应程度不再受粒径大小的影响。选择超细煤可以消除内扩散对煤光氧化反应的影响。

### 3.3 光强对反应的影响

选择超细华蓥山煤（ $D_{90}=10\mu m$ ）作为研究对象，氧气流量为 30ml/min，环境温度为 40 $^{\circ}C$ 。图 4 为不同光强下超细华蓥山煤粉的累积失重量-光照时间曲线。

由图 4 可以看出，在反应过程中，有光照与无光照的煤样失重量差别很大，这是由于光的波长决定了光的能量，从而决定一些反应是否能够发生。在无光照情况下，没有足够的能量激发相对活化能较高的反应，从而表现出很小的失重量。紫外光的照射活化了煤样表面的位点，使得活性点数增加，从而提高了反应效率，表现较大的失重量。另外，使用四只紫外灯与使用八只紫外灯的情况下，其失重量差别不大，说明前种情况下的光子数已足够活化煤样表面的可活化点，再增加光强，只是增加了单位时间内的光子数，对于可活化点数没有明显的增加，所以，可发生反应

的活性点数目变化不大，最终表现出它们之间的失重量没有明显差别。

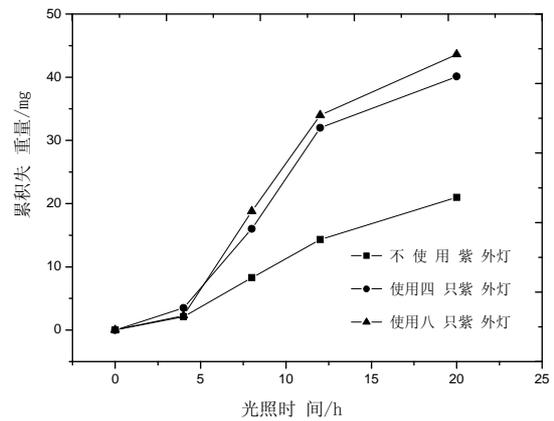


Figure 4 Influence of light intensity on coal's photo-oxidation  
图4 光强对煤光催化氧化的影响

### 3.4 温度对反应的影响

选择超细华蓥山煤（ $D_{90}=10\mu m$ ）作为研究对象，氧气流量为 30ml/min，环境温度为 40 $^{\circ}C$ ，在 8 根紫外光灯管（ $\lambda=254nm$ ,  $P=40W$ ）的照射下比较 40 $^{\circ}C$  和 60 $^{\circ}C$  两个温度时华蓥山煤在光氧化反应过程中失重量变化，结果如图 5。

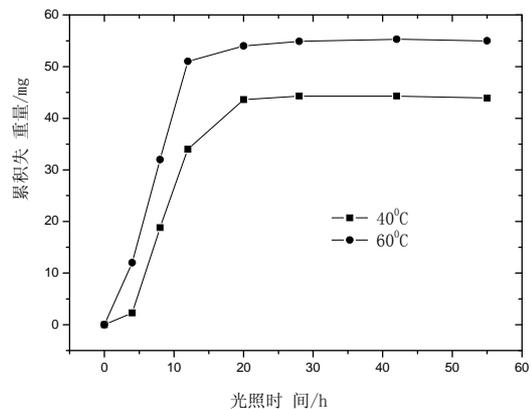


Figure 5 Influence of temperature on coal's photo-catalytic oxidation  
图5 温度对煤光催化氧化的影响

从图 5 可以看出：华蓥山煤在 60 $^{\circ}C$  下的失重量比在 40 $^{\circ}C$  下的失重量大。经过一定时间，反应达到平衡，累积失重量均不再增加。

### 3.5 不同显微组分的光催化氧化

选择原煤、镜煤和丝碳进行光氧化实验，比较它们随时间的失重变化，结果见图 6。

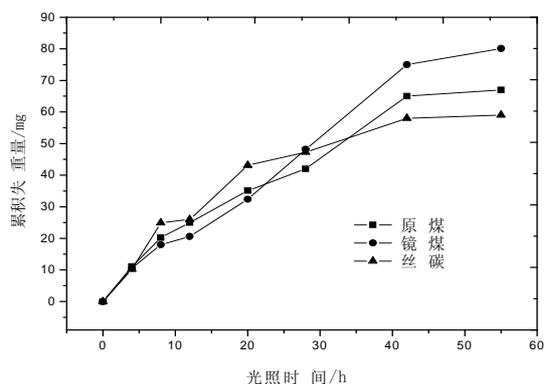


Figure 6 Weight loss curves of raw coal and maceral  
图 6 原煤及显微组分的失重曲线

从图 6 可以看出：三组煤样在反应过程中的情况比较复杂。反应初期（反应 9h 以前），它们的累积失重量没有明显的差别；随着反应的进行，丝炭先表现出了一段失重速度较大的过程，但到了后期，其反应速度明显减慢；镜煤在反应前期的失重比较小，但到了后期，却表现出了较大的反应速度；原煤的情况基本介于两者之间。这可能是由于本研究所选取的不是新鲜煤样，其所含自由基很少，但当有紫外光照射时，光的能量激发煤中电子跃迁，从而生成光生电子和空穴，继而由空穴夺取煤中的电子生成自由基，引发自由基链式反应。这样，在反应初期含碳量高、芳香结构丰富的丝炭由于能够更好地吸收光能发生电子跃迁，从而表现出了较大的反应速度，而在反应后期，可能是反应涉及到含氧官能团的参与，所以镜煤在后期表现出较大的反应速度。而原煤在结构和元素组成上介于丝炭和镜煤之间，所以其反应情况也介于两者之间。

#### 4 结论

1) 氧气流量主要影响煤发生光氧化反应的初始反应速率，在氧流速较低的情况下，光氧化反应速度很慢。

当氧气流速高于 30ml/min 时，初期反应速度较快，很快达到平稳氧化。选择 30ml/min 的氧气流量可以消除外扩散对煤光氧化反应的影响。

2) 煤样在较大粒径（270 $\mu\text{m}$ ）下，反应速度较低。当煤样的粒径小于 75 $\mu\text{m}$  时反应程度不再受粒径的影响。选择超细煤可以消除内扩散对煤光氧化反应的影响。

3) 不同因素对煤光氧化的影响显示：光强度增加、温度升高均可提高煤的光氧化程度。煤样的光氧化程度随粒径的减小而增加；镜煤的光反应性大于丝炭而丝炭的初始反应速率较高。

#### References (参考文献)

- [1] Chen Tian-bing, Wu Jian-jun, HAN Jia-ye. An Overview of Present Status of Coal Burning Pollution and Treatment Technologies[J]. Coal, 2006,15(2):1.  
谌天兵, 武建军, 韩甲业. 燃煤污染现状及其治理技术综述[J]. 煤, 2006,15(2):1.
- [2] LI Wen-hua. Accelerate the Research and Development of Clean Coal Technology. Chinese University Technology Transfer, 2004,6:30.  
李文华. 加快洁净煤技术的研发[J]. 中国高校科技与产业化, 2004,6:30.
- [3] Cheng Jun, ZHOU An-ning, LI Jian-wei. Development of Coal Structure[J]. Coal Conversion, 2001,24(4):1.  
程君, 周安宁, 李建伟. 煤结构研究进展[J]. 煤炭转化, 2001,24(4):1.
- [4] Chen Chang-guo. Progress in The Research of Coal Structure[J]. Coal Conversion, 1998,21(2):7.  
陈昌国, 鲜学福. 煤结构的研究及其发展[J]. 煤炭转化, 1998,21(2):7.
- [5] YANG Zhi-yuan, ZHOU An-ning, YANG Fu-sheng. Reactivity of Different Rank Coal Powders in UV Catalytic Photooxidation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007,36(6):759.  
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.
- [6] JIANG Yu-feng, CHEN Yue. Study on Photo-oxidation Characteristic of Metal Ions to ShenFu Coal[J]. Coal Conversion, 2008,31(1):10.  
姜玉凤, 陈跃. 金属离子对神府煤的光催化氧化特性研究[J]. 煤炭转化, 2008,31(1):10.
- [7] YANG Zhi-yuan, ZHOU An-ning. Study on Catalytic Photo-oxidation Degradation of ShenFu Coal by FTIR. Journal of China Coal Society, 2005,30(6):759.  
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.