

⑬ 79-83

四川南桐风化煤硝酸氧化降解的研究

Studies on the Oxidation of Weathered Coal with Nitric Acid

梁仁杰

Liang Renjie

姚树森 ✓

Yao Shusen

TQ520.1

张世林

Zhang Shilin

胡代莹

Hu Daiying

王楠

Wang Nanmu

(重庆大学化工学院, 重庆, 630044; 第一作者 56 岁, 男, 副教授)

摘 要 研究了四川南桐风化煤硝酸氧化降解制取硝基腐植酸的可行性。用正交试验方法找出适宜的反应条件为: 硝酸的质量分数 35%; 煤酸比 3.5; 反应时间 15 分钟; 反应温度 369 K。所制得硝基腐植酸质量指标为: W^f 2.91%; A^f 14.06%; HA^f 78.28%; N^f 1.62%。

关键词 风化煤; 硝酸氧化降解; 硝基腐植酸

中国图书资料分类法分类号 TQ520.11

ABSTRACT A research has been done on the possibility of producing nitrochumic acid from weathered coal of Nantong, Sichuan, oxidized by nitric acid. The optimum reacting conditions, which are found through the way of orthogonal experiment, are suggested as follows: concentration of HON, 35%, rate of HON, to coal 3.5, reacting time 15 min, and reaction temperature 369 K. The composition of product is W^f 2.91%; A^f 14.06%; HA^f 78.28%; N^f 1.62%.

KEYWORDS weathered coal; the oxidation with nitric acid; nitrochumic acid

0 引 言

硝基腐植酸(NHA)是低级别煤经硝酸轻度氧化降解生成的再生腐植酸。与煤中的原生腐植酸(HA)相比, NHA 在组成结构上更接近于土壤的 HA, 具有更高的化学、生理活性和优良的胶体化学性质, 因而在工农业上的应用发展很快。农业上它可以配制成多功能的有机复合肥料, 除本身的肥效外, 还可改善土壤的理化性能, 促进植物新陈代谢, 提高营养元素的利用率; 工业上用它作为离子交换剂处理工业废水, 其适用范围大、净化效果好、原料来源广、生产成本低, 正迅速推广。它还广泛应用于钻井泥浆调整剂、水泥减水剂、煤气脱硫剂、选矿剂、除臭剂及制造偶氮染料等。

日本首先开发由褐煤经硝酸氧化降解制取 NHA 的工艺, 我国和美、印、俄和东欧等国均进行过 NHA 的制造、应用和基础性研究, 已发表了许多专利和文献。特别是中国科学院山西煤炭化学研究所从我国的资源特点出发, 研究和开发了山西风化煤硝酸氧化降解制取 NHA 的工艺。

* 收文日期 1995-10-11

四川省科委应用基础研究基金资助

并已实现工业化生产,为满足国内工农业利用及出口需要作出了积极的贡献。

四川南桐煤矿区有丰富的风化煤资源,其腐植酸含量高、储量大,开采和运输条件优越。目前已具有一定规模的腐植酸钠的生产能力。由于各地风化煤的组成和性质差异大,笔者为探索南桐风化煤硝酸氧解制取 NHA 的可行性,以及拓宽南桐风化煤的利用途径和满足西南地区工农业的需求而进行以下基础性工作。

1 实验方法和内容

1.1 煤样性质

所用南桐风化煤的组成和性质如表 1、2。

表 1 南桐风化煤工业分析和元素分析 %

W^c	A^c	V^a	C^a	H^a	N^a	S^a
5.97	19.09	30.49	50.90	2.13	0.99	0.45

表 2 南桐风化煤腐植酸含量和酸性官能团

HA ^a	碱不溶物	酸性官能团 (mmol/g)		
		总酸基	羧基	酚羟基
%	(%)			
54.57	45.43	4.37	1.78	2.59

1.2 实验方法

在 250 毫升的三口烧瓶中加入 20 克煤样,用水浴加热至反应温度,由分液漏斗滴加硝酸,同时进行搅拌,使之充分混合。硝酸在 5 分钟内加完,反应时间从加入一半硝酸起计时。到达预定反应时间后将三口烧瓶取出,用冷水浴冷却后转入布氏漏斗抽滤,并用蒸馏水洗涤至无 NO_3^- 。将滤饼在 80℃ 烘干即为 NHA 产品,分析其总酸性基团、羧基及酚羟基含量。

1.3 实验内容

采用正交试验方法对影响氧解反应的硝酸浓度(质量分数)、煤酸比(质量比、酸以纯硝酸计)、反应时间和反应温度等四个主要因素进行考察。在探索性试验结果基础上,硝酸质量分数和煤酸比各选四个水平,反应时间和反应温度各选两个水平。考察指标是反应产物的总酸基、羧基和酚羟基的含量。

按正交试验所得出的优化工艺条件进行验证实验,将验证试验所得的 NHA 产品和风化煤进行特征性质分析比较。

2 实验结果

2.1 因素与水平

所选定的影响因素及其水平列在表 3。

表 3 影响因素及其水平

因素	A/%	B	C/min	D/K	
水	1	20	2.5	15	369
	2	30	3.0	30	358
	3	35	3.5	/	/
平	4	40	4.0	/	/

注：A——硝酸质量分数；B——煤酸质量比；C——反应时间；D——反应温度。

表 4 正交试验方案及结果分析

试验号	A/%	B	C/min	D/K	酸性基含量 mmol/g		
					总酸基	羧基	酚羟基
1	20	2.5	15	369	4.98	2.98	2.00
2	20	3.0	15	369	4.88	2.85	2.03
3	20	3.5	30	358	4.65	2.77	1.88
4	20	4.0	30	358	4.61	2.71	1.90
5	30	2.5	15	358	4.80	2.94	1.86
6	30	3.0	15	358	4.69	2.86	1.83
7	30	3.5	30	369	4.99	3.02	1.97
8	30	4.0	30	369	4.91	3.00	1.91
9	35	2.5	30	369	5.08	3.01	2.07
10	35	3.0	30	369	5.02	3.04	1.98
11	35	3.5	15	358	5.00	3.05	1.95
12	35	4.0	15	358	4.91	2.98	1.93
13	40	2.5	30	358	4.88	2.98	1.90
14	40	3.0	30	358	4.82	2.96	1.86
15	40	3.5	15	369	4.96	3.01	1.95
16	40	4.0	15	369	4.90	2.99	1.91
K_1	4.78	4.94	4.89	4.97	2.83	2.98	2.99
	1.95	1.96	1.93	1.98	4.85	4.85	4.87
K_2	2.96	2.93	2.94	2.91	1.89	1.93	1.89
K_3	5.00	4.90	/	/	3.02	2.96	/
	1.98	1.94	/	/	4.89	4.83	/
K_4	3.01	2.93	/	/	1.91	1.91	/
R	0.22	0.11	0.02	0.17	0.19	0.06	0.08
	0.09	0.05	0.00	0.09			

注：A、B、C、D 含义同表 4

2.2 正交试验方案及结果

在不考虑交互作用的条件下,将表3的四因素作为单因素处理,选用 $L_{16}(4^3 \times 2^3)$ 表设计安排试验。试验方案及结果分析列在表4。

正交试验结果表明:由极差 R 值的大小可知,在四个影响因素中,按显著水平排列顺序为 $A > D > B > C$;优化工艺条件为 $A_3B_3C_1D_1$ 。考虑到煤酸比 B 的影响水平较低, B_3 与 B_1 的产品的酸性基含量相差较小,而 B_3 的酸耗量小,经济性可取。因此将 $A_3B_3C_1D_1$ 作为适宜工艺条件进行验证试验。

2.3 验证试验结果

按照硝酸质量分数35%、煤酸质量比3.5、反应时间15分钟、反应温度369 K等适宜工艺条件进行验证试验,结果列在表5。

表5 验证试验结果 mmol/g

试验编号	总酸基	羧基	酚羟基
A	5.54	3.03	2.51
B	5.86	3.15	2.71
C	5.87	3.16	2.71
平均值	5.76	3.11	2.64

表5数据表明,按适宜工艺条件进行硝酸氧解,可取得较理想的效果。

2.4 特征性质比较

将验证试验产品NHA和原料风化煤进行工业分析、元素分析及特征性质测定比较,结果列在表6、表7。

表6 工业分析和元素分析比较 (%)

样品	W^l	A^l	V^l	C^l	H^l	N^l	S^l	C/H
NHA	2.91	14.06	36.75	57.37	2.10	1.62	/	2.28
风化煤	5.97	19.09	30.49	50.09	2.13	0.99	0.45	1.99

表7 特征性质比较

样品	$W_{HA}/\%$	酸性官能团(干基) (mmol/g)			E_4/E_6	凝聚限度
		总酸基	羧基	酚羟基		
NHA	78.28	5.76	3.11	2.64	3.43	2.4
风化煤	54.57	4.37	1.78	2.59	2.59	7.4

3 讨 论

1) 由表6、7可知,经硝酸氧解制得的NHA与风化煤比较,其HA含量 W_{HA} 显著提高,灰分含量降低,酸性官能团(主要是羧基)和含氮量明显增加,与文献[1]、[3]所报导的山西灵

石风化煤、太原东山风化煤和山西广灵风化煤经硝酸氧解所得的NHA指标相近似。说明南桐风化煤经硝酸氧解制取NHA是可行的,可得到质量较好的NHA产品。

2) 由表5和表6数据对比可知,验证试验产品的酸性官能团含量高于所有条件试验产品的对应值,说明采用正交试验方法是科学的,所得出的适宜工艺条件是可行的。

3) 由表7看出,南桐风化煤经硝酸氧解后,其光密度比值 E_4/E_6 有所增大,而凝聚限度明显降低,与文献[1]、[3]、[4]所报导的几种风化煤氧解前后的变化趋势相一致。光密度比值增大,与硝酸氧解不同程度地使煤HA分子变小有关^[4],凝聚限度降低,与氧解引起酸性功能团和HA组成结构变化有关^[1]。

4) 南桐风化煤灰分含量较高,经硝酸氧解后脱灰效果也不理想,这是由于其灰分中易被酸溶的钙、镁氧化物含量较低缘故。欲进一步降低NHA的灰分含量,可从风化煤采选过程中尽量减少泥砂等外在灰分混入着手。

5) 测定了验证试验NHA的收率平均值为91.5%,但 HNO_3 的利用率较低,仅为30%左右。若进一步扩大工业化生产,必须充分考虑废液和废气的回收利用,以提高 HNO_3 的利用率和保护环境。

4 结 语

四川南桐风化煤硝酸氧化降解制取硝基腐植酸是可行的。其适宜工艺条件为:硝酸浓度(质量分数)35%,煤酸比3.5,反应时间15分钟,反应温度369K,按适宜工艺条件制得的硝基腐植酸产品质量指标为: W^D 2.91%; A^D 14.06%; HA^D 78.28%; N^D 1.62%;总酸基5.76 mmol/g,羧基3.11 mmol/g,酚羟基2.64 mmol/g。

参 考 文 献

- 1 孙淑和,成绍鑫,李善祥,吴奇虎. 煤稀硝酸氧化制取硝基腐植酸第一报. 制取硝基腐植酸工艺条件考察. 江西腐植酸,1983,(1):1~13
- 2 王曾辉. 褐煤硝酸氧解的研究. 燃料化学学报,1980,(1):79~87
- 3 李善祥,李春光,姜怀春. 煤中腐植酸氧化降解的研究. 山西化工,1988,(4):1~6
- 4 成绍鑫,孙淑和,李善祥,吴奇虎. 腐植酸和硝基腐植酸的结构研究. 燃料化学学报,1983,(2):26~38
- 5 郑平主编. 煤炭腐植酸的生产和应用. 北京:化学工业出版社,1991,3:34~70,118~127
- 6 Syroezhko A M, Vikhorer S N, Bakulina S N. Oxidative degradation of brown coal. *kkim. Tverd. Topl.* 1989,(6):48~51
- 7 Fisher A D. Metallurgical coals for the Future. Proc. 23rd canada conf. on coal, ottawa, Sept, 1971, 45~68
- 8 Berkowitz N. The Chemistry of coal. Amsterdarm-Oxford-New York-Tokgo, 1985, 152