

第一篇

配煤的基础知识

第一章 煤的基本组成与结构

煤是固体可燃有机岩石类。从矿物加工利用角度来看,则把煤当做一种非晶质矿物对待,称之为能源矿物。在煤进行加工、利用和处理等过程中的界面化学都涉及到煤的组成和结构。由于自然界成煤物质及聚集环境的多样化,且各具有不同的煤化途径,所以煤的岩石组成具有明显的不均匀性,一方面,煤是有机质和无机矿物的复合体;另一方面,组成煤主体的部分——植物有机残体具有复杂性和多样性。

第一节 煤的有机显微组分

在显微镜下才能识别的煤中基本有机组成单元,称为显微组分。国内外关于煤的显微组分的分类有多种方案,我国煤炭系统根据相似的成因、保存方法和相似的物理化学及工艺性质等,将烟煤有机显微组分分为四组(镜质组、半镜质组、惰质组和壳质组),进一步根据细胞结构保存程度和形态各组又划分若干组分,有些显微组分还根据形态、成因再细分为亚组分(表 1-1-1);国际上则划分为镜质组、壳质组和惰性(质)组(表 1-1-2)。

中国烟煤显微组分分类与国际硬煤分类的主要区别在于分出了半镜质组。这是根据国内外煤岩分析表明,在镜质组和惰质组之间存在过渡组分,具有镜质组和惰质组之间的物理、化学和光学、工艺性质,所以在中国烟煤显微组分分类中将其单独分出一组,称之为半镜质组。

表 1－1－1 我国烟煤显微组分分类方案

组	代号	组分	代号	亚组分	代号
镜质组	V	结构镜质体	T	结构镜质体 1 结构镜质体 2	T ₁ T ₂
		无结构镜质体	C	均质镜质体 基质镜质体 团块镜质体 胶质镜质体	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄
		碎屑镜质体	VD		
半镜质组	SV	结构半镜质体	ST		
		无结构半镜质体	SC	均质半镜质体 基质半镜质体 团块半镜质体	SC ₁ SC ₂ SC ₃
		碎屑半镜质体	SVD		
惰质组	I	半丝质体	SF		
		丝质体	F		
		颗粒体	Mi		
		粗粒体	Ma	粗粒体 1 粗粒体 2	Ma ₁ Ma ₂
		菌类体	Sci	菌类体 1 菌类体 2	Sc ₁ Sc ₂
		碎屑惰质体	ID		
壳质组	E	孢子体	Sp	大孢子体 小孢子体	Sp ₁ Sp ₂
		角质体	Cu		
		树脂体	Re		
		木栓质体	Sub		
		树皮体	Ba		
		沥青质体	Bt		
		渗出沥青体	Ex		
		荧光体	Fl		
		藻类体	Alg	结构藻类体 层状藻类体	Alg ₁ Alg ₂
		碎屑壳质体	ED		

表 1－1－2 国际硬煤显微组分分类

显微组分组	显微组分	显微亚组分	显微组分种
镜质组	结构镜质体	结构镜质体 1 结构镜质体 2	科达树结构镜质体、真菌结构镜质体、木质结构镜质体、鳞木结构镜质体、封印木结构镜质体
	无结构镜质体	均质镜质体 基质镜质体 团块镜质体 胶质镜质体	
	镜屑体		
壳质组	孢子体		薄壁孢子体、厚壁孢子体、小孢子体、大孢子体
	角质体		
	树脂体		
	木栓质体		
	藻类体	结构藻类体 层状藻类体	皮拉藻类体、轮奇藻类体
	荧光体		
	沥青质体		
	渗出沥青体		
	壳屑体		
惰性组	半丝质体		
	丝质体	火焚丝质体 氧化丝质体	
	粗粒体		
	菌类体	真菌菌类体	密丝组织体、团块菌类体、假团块菌类体
	微粒体		
	惰屑体		

褐煤在世界煤炭储量中占有较大的比例,褐煤的利用途径与烟煤不尽相同,除作为动力资源,提取褐煤蜡外,广泛应用于优质褐煤的加氢液化和制造水煤浆的研究。我国目前尚未建立起自己的分类,大多应用国际煤岩学委员会的褐煤显微组分分类,该分类中的腐植组、稳定组和惰质组分别与硬煤分类中的镜质组、壳质组和惰质组相当。

一、镜质组分

镜质组分是煤中最常见、最重要的组分,在中国大多数晚古生代煤中,镜质组含量在55%~80%以上。与其它两个有机组分比较,它的含氧量较高,碳和氢的含量居中。镜质组分按形态和结构不同又分为结构镜质体、无结构镜质体和镜屑体。

结构镜质体是指可以看出植物木质部等细胞结构的镜质组组分。结构镜质体由于胞壁已经凝胶化,因而多看不出层、孔等内部结构。在细胞腔内常充填着无结构镜质体、树脂体或粘土矿物质,很少有纯净的凝胶体。一般来讲,结构镜质体中原生灰分低,与其他镜质体相比,膨胀性、粘结性和挥发分稍低。

无结构镜质体是不显示植物细胞结构的镜质组分。是指植物组织、器官经过强烈的凝胶化作用,以致在普通光学显微镜下看不出细胞结构的镜质组显微组分。

镜屑体又称碎屑镜质体,是镜质组分的碎屑颗粒,一般粒度小于 $10\mu\text{m}$,是煤中少见的镜质组组分。

二、惰质组

惰质组又称惰性组,也是煤中最常见的显微组分,由于在焦化过程中大多数惰质组分并不软化具有惰性而得名。惰质组分保留着明显的植物细胞结构,一般胞腔宽大而胞壁较薄,细胞腔内常被黄铁矿和粘土等矿物质充填。

惰质组中含碳量最高,氧、氢的含量低,芳构化程度高,挥发分含量也最少。在惰质组中,进一步分出丝质体、半丝质体、粗粒体、微粒体、菌类体和惰屑体等六种显微组分。

三、壳质组

壳质组是成煤植物中化学稳定性最强的部分,起源于高等植物中孢粉外壳、角质层、木栓层等较稳定的器官、组织、树脂、精油等植物代谢产物,以及藻类、微生物降解物。壳质组包括孢子体、角质体、树脂体、木栓质体、藻类体、荧光体、沥青质体、渗出沥青体和壳屑体等显微组分。与其它两类显微组分相比,氢含量、挥发分和产烃率最高。

孢子体来自成煤植物的繁殖器官孢子和花粉,所以又称孢粉体。各类孢子植物孢子

的大小、外形不同。同孢植物有的孢子大小、外形彼此相似,且无雌雄之分;异孢植物一般雌性孢子个体较大,称为大孢子,大孢子体在煤片中一般长度大于 $100 \sim 200 \mu\text{m}$,雄性孢子个体小,称为小孢子,小孢子体一般小于 $100 \mu\text{m}$ 。

角质体源于植物的叶和嫩枝、幼芽、果实的表皮所覆盖的角质层。角质层是由植物表皮细胞向外分泌而形成。

树脂体是由成煤植物的树脂、树胶、胶乳、脂肪和蜡质形成,在煤片中,树脂体主要呈细胞充填物出现,有时也呈分散状或分层状出现。

木栓质体来源于树皮的木栓组织及根的表面和茎、果实上的木栓化细胞壁。木栓化细胞壁由纤维素、木质化纤维素和木栓质组成。

藻类体是由低等植物藻类形成的显微组分,它是腐泥煤和一些油页岩的主要组分。

荧光体又称荧光质体,是由精油形成的,大多分布在有角质体镶边的叶镜质体的小细胞腔和叶肉组织间隙中,呈小透镜体、粒状集合体长出,有时也能密集成 $1.0 \sim 50 \mu\text{m}$ 宽的薄层。

沥青质体是在荧光下才能确认的显微组分,它是藻类、浮游动物、细菌等强烈降解的产物。呈细小的透镜状、线理状或基质状产出,大多无定形,很软。沥青质体是腐泥煤和富壳质组分的微亮煤和微暗煤的典型组分,也是油页岩和其它油源岩中占优势的显微组分。

渗出沥青体是煤化过程中形成的次生显微组分,是各种壳质组分及富氢镜质体,在煤化作用的沥青化阶段渗出的易流动的次生物质。渗出沥青体充填在无结构镜质体的裂隙、植物组织和菌类体空腔,以及层面裂隙中,广泛产出于烟煤及烟煤之后煤化阶段的煤中。

壳屑体又称碎屑壳质体,是一种包括壳质组分碎屑和降解而成的细小残体的显微组分,也可能是尚不能识别的微小藻类及蜡质颗粒。

第二节 中国煤的工业分类

煤的工业用途广泛,各种工业用煤均有特定的要求,而煤的品种繁多,在煤的分类中,普遍采用反映煤化程度和粘结性两方面的煤质分析指标。煤的沉积环境、煤岩组分和煤化程度是决定煤性质的重要因素,煤中镜质组反射率随煤化程度呈规律性变化,它

是公认的比较合理的煤化程度的指标 ,因此可以作为褐煤、烟煤和无烟煤的分界。

我国新的煤分类方案采用的主要指标有两个 :一个是煤的无水无灰基挥发分 V_{daf} ;另一个是煤的粘结指数 $G_{R.I.}$ 对 $C_{R.I.}$ 大于 85 的强粘结烟煤 ,再用胶质层最大厚度 Y 值(单位 :mm)和奥亚膨胀度 b 值(%)来区分肥煤类和非肥煤类。在长焰煤和褐煤阶段 ,再测定目视比色透光率 P_M 和恒湿无灰基高位发热量 $Q_{gr,daf}$ (MJ/kg)作为进一步分类的指标。

该煤炭分类共划分为 14 个大类和 17 个小类。其中 ,无烟煤分为 3 个小类 ,褐煤划分 2 个小类 ,烟煤阶段分为 12 大类 ,不分小类。这些不同煤的性质及基本特征和工业用途都有很大差异。

一、褐煤

泥炭经成岩作用形成煤化程度低的腐植煤——褐煤 ,一般呈褐色、黑褐色或黑色 ,光泽暗淡 ,不具粘结性。按透光性 P_M 大小 ,可分为两小类 : $P_M > 30\% \sim 50\%$ 的为年老褐煤 ; $P_M < 30\%$ 的为年轻褐煤。

褐煤的特点 :水分大 ,密度小 ,不粘结 ,含有不同数量的腐植酸 ,氧含量常达 $15\% \sim 30\%$ 左右 ,化学反应性强、热稳定性差 ,块煤加热时破碎严重 ,在空气中易风化碎裂成小块 ,发热量低。褐煤可用作燃料 ,也可作为加压气化、加氢液化、低温干馏和活性炭及提取褐煤蜡的原料。此外 ,年轻褐煤适用于作腐植酸铵等有机肥料。

二、长焰煤

长焰煤是煤化程度最低的烟煤 ,呈黑色 ,沥青光泽 ,粘结性差或不具粘结性。加热时能产生一定数量的胶质体 ,生成焦炭呈细小长条状 ,强度甚差 ,粉焦率甚高。一般作为气化、液化原料及民用燃料。

三、不粘煤

不粘煤是一种在成煤初期 ,原始物质受到相当程度氧化作用的影响 ,为低煤化程度到中等煤化程度的烟煤。特征是 :含氧量较高 ,挥发分中等 ,加热时基本不产生胶质体 ,无粘结性。不粘结煤可作为气化原料及动力和民用燃料。

四、弱粘煤

弱粘煤是一种粘结性较弱的从低煤化到中煤化程度的烟煤。挥发分中等 ,炼焦时能产生少量胶质体 ,有的能结成强度较小的小块焦 ,有的只有小部分能凝结成碎屑焦。弱

粘煤多适于用作气化原料和电厂、锅炉燃料。

五、1/2 中粘煤

1/2 中粘煤是中等煤化程度的中等粘结性煤,挥发分中等。其中,有一部分煤在单煤炼焦时能结成一定强度的焦炭,可作为配煤炼焦的原料;粘结性较弱的一部分煤,在单煤炼焦时结成的焦炭强度差,粉碎率较高。1/2 中粘煤适宜作气化原料或动力燃料;一般配煤炼焦时,也可适量配入使用。

六、气煤(QM)

气煤是一种煤化程度较低的烟煤。主要特征是:挥发分高,具有中等粘结性,加热时能产生较高的挥发分及较多的焦油。炼焦时,焦炭的抗碎强度和耐磨强度均较其它炼焦煤稍差。焦炭多呈细长条、易碎,并有较多纵裂纹。一般在配煤炼焦时,多配入气煤后可增多产气率和化学产品回收率。气煤除作炼焦配煤外,也是炼油、气化、液化的原料和动力燃料。

七、气肥煤

气肥煤是一种挥发分和胶质层厚度都很高的特殊肥煤类,有人称为液肥煤。单独炼焦时能产生大量的气体和液体化学产品,焦炭的强度高于气煤而又低于肥煤。气肥煤最适于高温干馏作城市煤气的原料,也可配煤炼焦以增加焦化厂的化学产品。

八、肥煤

肥煤是中等煤化程度的烟煤,属中等及中高挥发分的最强粘结性煤。加热时,能产生大量的胶质体。单独炼焦时能生成熔融性良好的焦炭,但有较多横裂纹和蜂焦。焦炭的耐磨强度稍差,因此不适宜单独炼焦。肥煤一般是主要的炼焦配煤。

九、1/3 焦煤

1/3 焦煤是中高挥发分的强粘结性煤,系介于焦煤、肥煤和气煤之间的过渡煤。单煤烧焦时能生成质量较好的焦炭,焦炭的抗碎强度接近于肥煤,耐磨强度稍低于肥煤。单煤炼焦时,能产生熔融性良好、强度较高的焦炭供中型高炉使用;在配煤炼焦时,1/3 焦煤配入量可以在较大的范围内变化而获得强度较高的焦炭,它是炼焦配煤中性能良好的基础煤。

十、焦煤

焦煤是中等煤化程度烟煤。在加热时,能产生热稳定性很高的胶质体。在单独炼焦时能获得块度大、裂纹少、耐磨强度高的焦炭,为优质炼焦原料。

十一、瘦煤

瘦煤是烟煤中煤化程度较高的煤。只有中等粘结性,在焦化时能产生相当数量的胶质体,也能单独结成块度大、裂纹少、抗碎强度较好的焦炭,但焦炭的熔融性、耐磨强度较差,作为配煤炼焦使用较好。炼焦配入瘦煤,可增加焦炭产率,加大焦炭块度。

十二、贫瘦煤

贫瘦煤是具有一定粘结性的较高煤化程度的烟煤,结焦性虽比典型瘦煤稍差,但在配煤炼焦中配入一定比例时也能起到瘦煤的瘦化作用。贫瘦煤可作为民用和工业燃料。

十三、贫煤

贫煤是煤化程度最高的一种烟煤。挥发分低。一般无粘结性或呈微弱的粘结,因此不能结焦。燃烧时火焰短,耐烧。贫煤主要用于动力和民用燃料。

十四、无烟煤

无烟煤是煤化程度最高的煤种,可分为三个小类:01号为最年老的无烟煤,02号为典型无烟煤,03号为年轻无烟煤。

无烟煤挥发分小于10%,固定碳大于90%,硬度高,密度大。无烟煤主要用于民用和制造合成氨的原料,少数年轻的无烟煤也可用于发电。低灰、低硫、可磨性好的无烟煤适宜作高炉喷吹和烧结铁矿的燃料,也可作为制造碳素材料和活性炭的原料,一般将无烟煤和烟煤通称为硬煤。

第三节 煤中有机质的化学结构

煤的主体结构是三维空间聚合物结构,煤的结构模型如图 1-1-1,其组成有明显不均匀性,主要是由芳香网格组成,其侧链在变质过程中分解生成了含氧、硫、氮的官能团。煤的单体仅仅彼此相似,具体组成并不完全相同。为区别起见,通常称为结构单元,它是由核心和外围两部分组成。

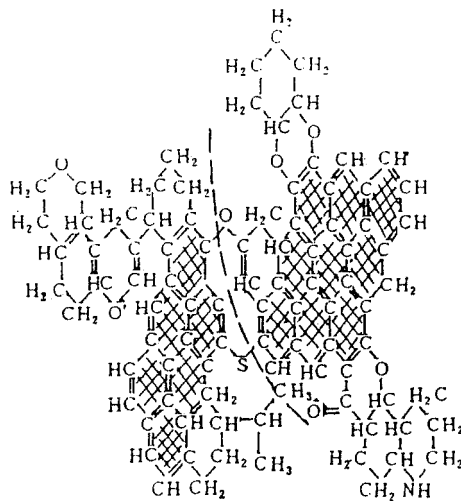


图 1-1-1 煤的结构模型

一、煤核的结构

煤中有机质的化学结构乃是以含碳量 82% 的镜质组为基础的结构模型。根据 X-光结构分析,煤中有机质基本结构单元的煤核(图 1-1-2)和石墨的晶体构造(图 1-1-3)相似。石墨是由六角碳网构成的大平面网,呈层状构造,同一层内 $\text{C}-\text{C}$ 原子间距只有 1.42\AA ,为共价键结合。此外,每个碳原子周围还有一个电子沿层内自由运动,类似金属中的自由电子。故石墨为电导体,且层内的结合力很强。但是,层间距较大,为 3.35\AA ,呈分子键,其联结力弱。故石墨易于层间断裂,层面显疏水性,垂直层面的断口显亲水性。

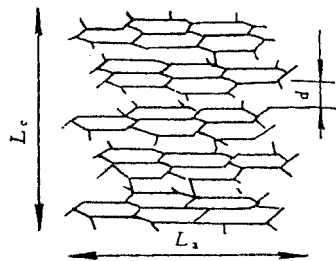


图 1-1-2 煤核结构

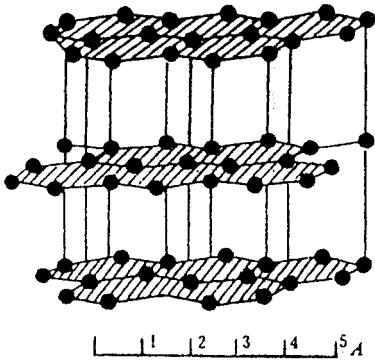


图 1-1-3 石墨晶体

煤核是由多层平面网构成的 ,由于煤化程度的不同 ,故其面网间距也不同 ,随煤化程度降低 ,碳氢比降低 ,煤核结构单元的煤核长度和煤核厚度逐步减小 ,而碳网面的间距反而逐步增大。说明煤化程度愈深 ,碳网缩合程度愈高 ,碳网排列愈紧密 ,平行度也愈高 ,也就愈接近石墨结构。

从煤的元素组成和其它性质可知 ,煤的主体结构具有芳香性 ,所以碳和氢的芳香度 f_{ar}^C 和 f_{ar}^H 及缩合环数 R 是煤的主要结构参数。

$$f_{ar}^C = \frac{C_{ar}}{C_{total}} \times 100\%$$
$$f_{ar}^H = \frac{H_{ar}}{H_{total}} \times 100\%$$

- 式中 C_{ar} ——结构单元中的芳香碳原子数 ;
 C_{total} ——结构单元中的碳原子总数 ;
 H_{ar} ——结构单元中的芳香氢原子数 ;
 H_{total} ——结构单元中的氢原子总数。

所以有人认为无烟煤的结构单元大约由 5~6 层的单层碳网平行叠加而成,每一单层碳网又由 7~8 个芳香核构成,也有人认为是 10~20 个芳香核。对于含碳量 90% 的镜质组分,每层碳网仅含 2~4 个芳香核,碳网的直径为 70~80nm。根据 P. H. 葛文的模型,镜煤的结构单元除稠核芳香系统为主体之外,还有杂环、脂环、官能团和短的脂肪族支链。当碳产量为 80~90% 时,芳香度约为 0.7~0.8。随煤化程度增高,芳香度增大,至无烟煤阶段芳香度可达 1.0。

煤的平面六角碳网中的碳原子是靠共用电子对结合在一起的共价键组成,共价键具有方向性和饱和性,其晶体结构的紧密程度远低于离子晶体。要破坏共价键,需较大的能量,因此,煤不易从六角碳网中断裂。煤的平面六角碳网之间是通过范德华力,即分子之间作用力来连结的。分子间作用力的特点是作用力弱、硬度小、易断裂,对水的亲合力弱。

二、煤的有机分子模型

煤结构单元的外围部分主要是含氧官能团,煤中有机质的多种含氧官能团如图 1-1-4。还有少量的含氮、含硫官能团和烷基侧链。图 1-1-5 为各种煤化程度的煤的红外光谱分析,图 1-1-6 为煤中含氧官能团随煤化程度的变化关系。说明褐煤的红外光谱吸收带多,尤其是反映含氧官能团,如羧基($-\text{COOH}$)、羰基($>\text{C=O}$)、酚羟基($-\text{OH}$)、甲氧基(CH_3-O)、醚键($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$)等的吸收带更加明显。随着煤化程度的增加,煤中含氧官能团急剧降低。气、肥煤阶段,含氧官能团的吸收带减弱,而芳香烃吸收带变得明显起来,同时出现了芳香族稠环吸收带,结构单元的平行定向程度有所提高。至无烟煤阶段,侧链几乎全部消失,显示芳环特有的电子的影响,并以芳香族稠环吸收带最为显著,煤向高度聚合的石墨化结构发展。在整个煤化过程中,甲氧基首先消失,其次是羧基,而羟基和羰基仅在数量上减少,即使在无烟煤中也是存在的。

一般研究煤的性质和组成结构均以镜质组或富含镜质组的煤样作为样品。镜质组的化学性质随煤化程度的增长变化规律很明显,具有氢含量高、氧含量高,随着煤阶增高,镜质组的挥发分、氧含量、氢碳原子比和氧碳原子比明显减少,而碳含量、芳香度增高。在煤化过程中,镜质组随着芳香稠环侧链羟基、羧基、甲氧基、羰基,以及环氧的脱落和芳香稠环缩合程度的增高碳含量随之增高。镜质组的氧含量在低煤阶煤中大致相近,一般低于 6%,从中级烟煤开始明显减少,到无烟煤阶段由于甲烷析出增多,氢含量急剧降低。图 1-1-7 为不同煤化程度煤的镜质组分的有机分子模型。在低阶煤中,各基本结构单元多以 $-\text{O}-$ 键和 $-\text{CH}_2-$ 键结合,此外也含有一些低分子化合物,形成较大的空间缩聚

物,高阶煤, —O—键减少,六碳环数量增多,形成更为复杂的非均一性的高分子缩聚物。

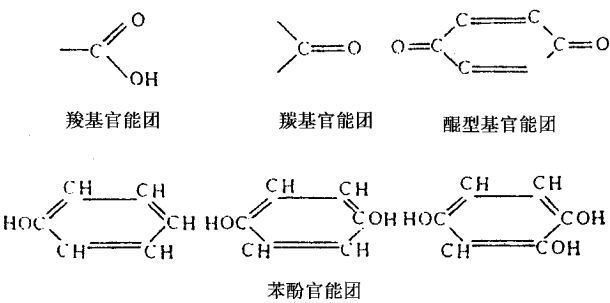


图 1-1-4 煤中有机体的多种含氧官能团

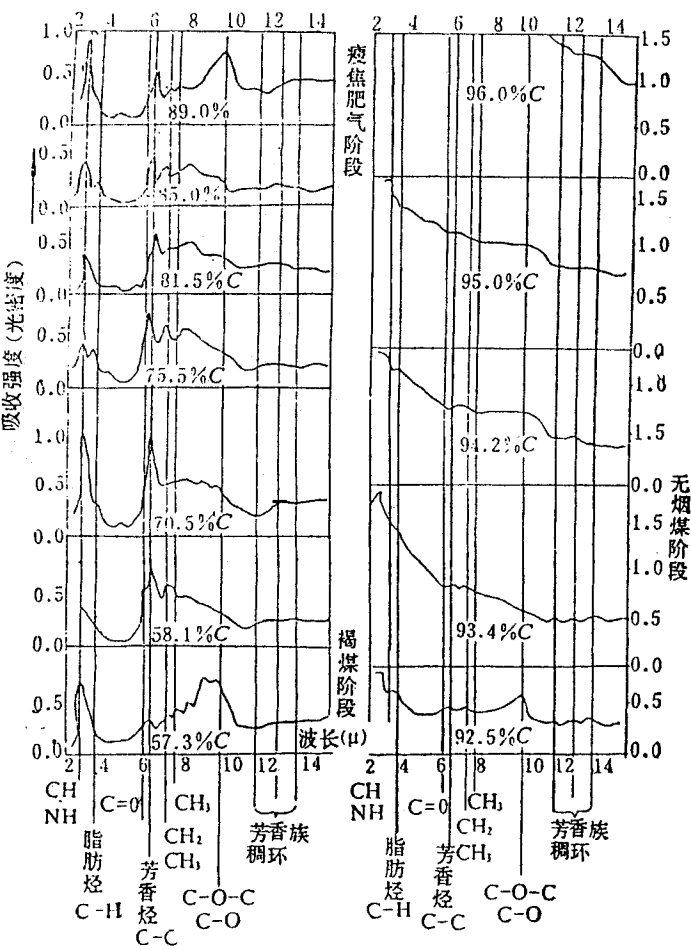


图 1-1-5 不同煤化程度煤的红外吸收光谱

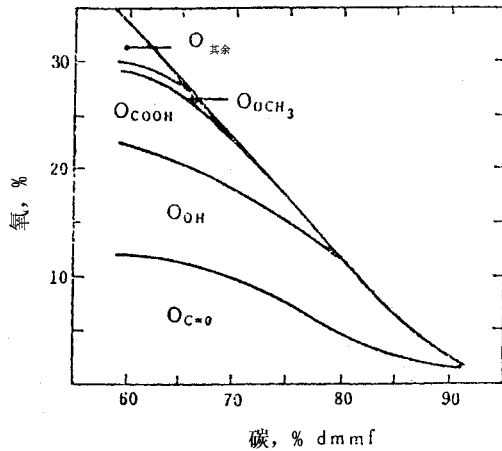


图 1-1-6 煤中含氧官能团的分布随煤化程度的变化规律

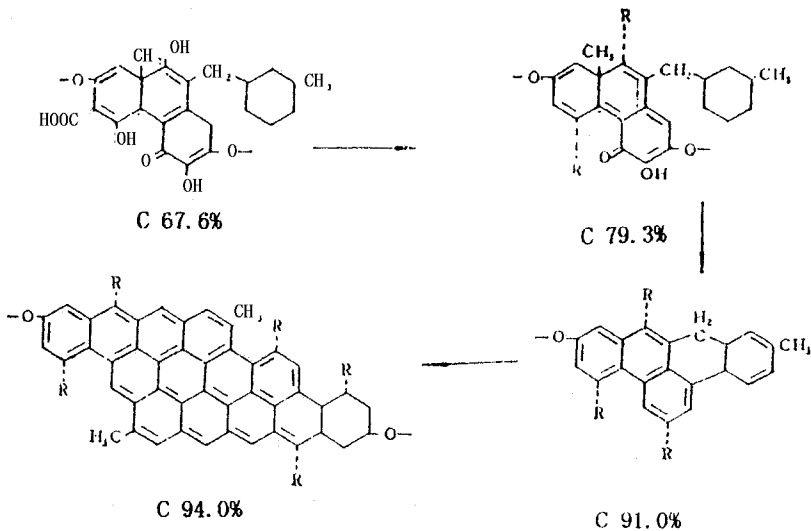


图 1-1-7 不同煤化程度煤的镜质组分的有机分子模型

R 为其它基团和结构单元

威斯(Wise)化学结构模型(图 1-1-8)是至今为止比较科学和合理的一个煤化学模型,图中箭头指处为键能较低即不稳定的桥键。

稳定组分的结构基本上和镜质组分类似,但也有区别。主要结构特征是 H/C 原子比较高,芳香度低,氧含量低。由于稳定组分来自孢子、角质、藻类和树脂等物质以及氢含量较高,所以在结构中氢化芳香成分较多。

丝质组分碳含量较高,芳香核较大,非芳香部分少。不论煤化程度如何,煤中的丝质组在化学结构和性质上都接近于或超过无烟煤。

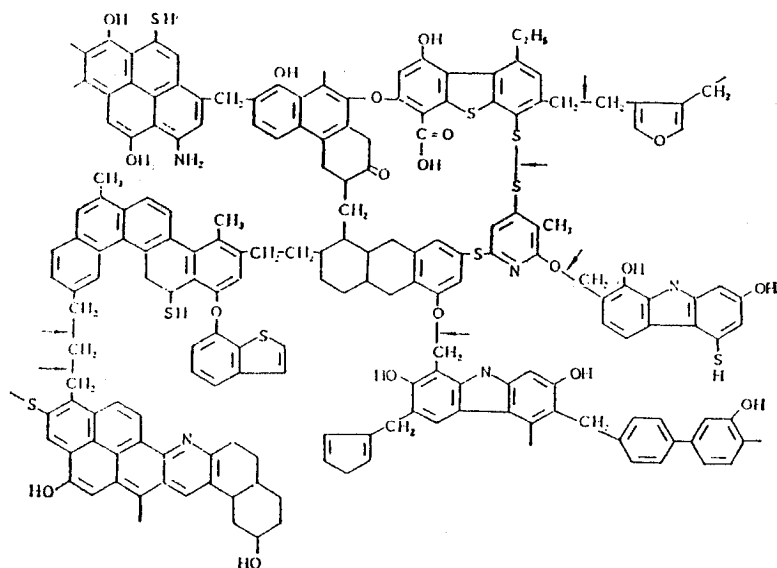


图 1-1-8 威斯 (Wise) 煤的化学结构模型

三、煤的表面性质

根据以上的分析和煤的结构模型可以看出:碳网是煤核的基本组成部分,是煤中规则的主体,而碳网又是由苯核即芳香核组成,以 $\text{—CH}_2\text{—}$ 键结合,碳网之间是通过 —O— 键、 $\text{—CH}_2\text{—}$ 键,还有由烷烃环和脂肪链所形成的氧化物中的氢键而互相联系。根据煤的组成和结构,可以得知,煤具有以下性质:

(1) 煤的主体是芳香核,其结构对称,饱和程度高,化学性质不活泼,与极性水分子间的静电引力小,构成了煤的大部分非极性表面,并且疏水性最佳;同时煤中的烷基侧链以 $\text{—CH}_2\text{—}$ 、 —CH— 键结合,结构对称,且 C、H 之间的电负性极小,也构成煤的非极性表面。

(2) 煤中的各种侧链、含氧官能团,如上面提到的羧基、羰基、醌基和苯羟基官能团,以 —O— 键结合,由于氧的电负性较大,与极性水分子间的作用力大,能促使煤粒表面形成双电层,因此它们构成了煤的少部分极性表面,使煤同时具有亲水性。

(3) 在成煤过程中混入的其他矿物质通常都具有一定的极性,这些杂质也构成了煤表面的少部分极性区。极性表面具有较高的化学活性,能与杂极性的药剂分子作用产生

吸附,非极性基朝上,使煤粒表面的极性区转变为非极性区,提高极性区表面的疏水性。

(4)煤的变质程度对可浮性的影响很大。中等变质程度的煤可浮性最好,随着变质程度的加深或降低,可浮性逐渐下降。

(5)煤易氧化,水中氧化比空气中氧化更为剧烈。因为水和含氧官能团产生氢键结合,使氧化加剧,所以分选过程中应尽量缩短煤在水中的浸泡时间。另一方面,煤中的芳香烃侧链与空气中的氧发生氧化,如果芳香烃上含氧、氮、硫的官能团,则可以促使煤表面氧化。因此,煤表面有无官能团是决定煤是否能氧化的主要因素,如果官能团在氧化过程中数量不断增加,则氧化过程进行得更快。煤表面发生化学氧化后,增加了煤表面的亲水性,可浮性急剧变坏。

第四节 煤中矿物质

煤中除了有机显微组分构成主体外,还有矿物质,通常把煤中矿物质理解为煤中伴生的一切无机组分。煤中矿物质的成分和特性与聚煤环境以及成煤后所经历的各种地质作用过程有关。煤中矿物质的多少不仅影响煤的发热量,而且影响煤的表面化学性质,从而影响煤炭的加工利用特性,如:矿物质对细粒煤的浮选行为、煤泥水处理、水煤浆的成浆性以及型煤的成型等均有较大影响。

按来源来分,煤中矿物质分为原生矿物质、次生矿物质和外来矿物质。原生矿物质是指原始成煤植物含有的矿物质,它参与成煤,很难除去,一般不超过1~2%;次生矿物质是指在成煤过程中进入煤层的矿物质,这类矿物在煤中含量约在10%以下;外来矿物质是指在采掘过程中混入煤中的矸石,它的含量随采掘方法和煤层结构的复杂程度而异,一般为5~10%,高的达20%以上。

本节按煤中矿物质的性质,将煤中矿物质分为粘土矿物、氧化物和氢氧化物矿物、硫化物矿物、碳酸盐矿物和其它矿物进行介绍。

一、粘土矿物

粘土矿物是煤中最主要的矿物,一般粘土矿物占煤中矿物总量的60~80%,常见的粒径大多小于 $2\mu\text{m}$ 。煤中粘土矿物以高岭石 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 、伊利石 $\text{K}_{0.75}(\text{Al}_{1.75}\text{R}_{0.25}^{2+})[\text{Si}_{3.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 为主,蒙皂石 $(\text{Al},\text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和伊利石

—蒙皂石混层矿物等比较少。

粘土矿物主要呈微粒状、团块状、透镜状和薄层状产出,大多分布在基质镜质体,或与镜屑体、惰屑体和粗粒体等紧密共生,有时也填充丝质体、半丝质体和结构镜质体的细胞腔。各种粘土矿物是影响煤可选性的重要因素,如:蒙皂石遇水膨胀,在选煤时具有膨胀性的粘土矿物能引起煤泥产率增高,造成精煤回收率低、精煤脱水困难。

二、氧化物和氢氧化物矿物

氧化物和氢氧化物矿物在煤中常见的有石英,还有金红石、玉髓、蛋白石、赤铁矿、褐铁矿、磁铁矿等。

石英(SiO_2)是煤中主要矿物,在滨海或内陆的活水泥炭沼泽形成的半暗煤、暗淡煤中,它的含量可达有机和无机显微组分总量的5~10%以上。煤中石英常与细分散状的粘土矿物及其集合体相伴生。煤中二氧化硅矿物除石英外,还有玉髓、正玉髓等,其数量很少,多呈纤维状、放射状细球粒,蛋白石含量更少见。

金红石(TiO_2)不是煤中主要矿物,在煤中呈柱状发育不完全的单晶和它形粒状集合体,多散布基质镜质体中,常与粘土矿物共生。

煤中赤铁矿、褐铁矿、磁铁矿含量很低,而且在多数煤中不存在。

三、硫化矿物

硫是煤中主要有害杂质,其含量变化极大,从0.1%到10%均有,大部分煤中硫分在0.5~3.0%左右。煤中常见的硫化矿物主要有黄铁矿,还有白铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、雌黄、雄黄等。

黄铁矿(FeS_2 ,等轴晶系)是煤中无机硫的主要来源,也是用物理方法有可能脱除的部分。根据90年煤层煤样硫分分析,我国170个高硫煤和高硫煤矿井(硫分大于2%),累计全硫为2.56%,其中黄铁矿硫1.39%,硫酸盐硫0.1%,有机硫1.01%,也就是黄铁矿硫占全硫的54.3%。

白铁矿(FeS_2 ,斜方晶系)呈自形晶,半自形晶、放射状、粒状、同心圆环状集合体或结核,外形多为近圆形。白铁矿也可作为包壳包裹着多个莓粒状或圆球状黄铁矿。

煤中其它硫化矿物,如:黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等含量少,多呈微粒状、粒状它形集合体和不规则状出现,自形晶、半自形晶较少,粒度多为2~15 μm ,分布于无结构镜质体、粘土显微分层中,以及结构镜质体、丝质体胞腔中。

四、碳酸盐矿物

煤中常见的碳酸盐矿物有方解石和菱铁矿 ,此外还有菱镁矿、文石、白云石和铁白云石。

方解石(CaCO_3)是煤中常见的充填裂隙的后生矿物 ,呈脉状 ,有时它充填于植物的细胞腔中。

菱铁矿(FeCO_3)是煤在泥炭形成阶段所成的典型同生矿物 ,煤中菱铁矿常呈放射状或同心圆状结核分布在基质镜质体中。

五、煤中其它矿物质

除上述矿物外 ,还有以石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为代表的硫酸盐、磷酸盐矿物、长石、锆石、贵金属矿物、稀有元素如 Ge、Ga、V 等和放射性元素 U 和 Th 等矿物。这些矿物在煤中的含量一般都比较少。

第二章 煤的润湿

润湿性是煤及煤中矿物最重要的一种界面性质。煤中含有的无机物和有机质均与周围相接的液体或气体以界面形式共存,且具有不同的界面能。两种界面能的差值,我们称之为润湿性不同,表现在对水和油的亲合力不同。矿物表面润湿性是指矿物表面与水作用这种界面现象的强弱程度。生活中,水滴在石蜡表面,形成一个椭圆形液滴,水不能在石蜡表面上展开,而水滴在干净的玻璃表面,则形成平面凸镜形状,水能在玻璃表面上展开。这种现象说明石蜡不能被水润湿,称为疏水性物质,玻璃能被水润湿,称为亲水性物质。类似的现象也存在于自然矿物中,如石英、方解石等易被水润湿,称为亲水性矿物。石墨、煤炭中的镜煤等不易被水润湿,称为疏水性矿物。传统的浮游选煤方法,就是利用润湿性的差异来除去、分离煤中无机物;油团聚法、选择性絮凝法等煤的精选技术,以及研究流体触变性的粉煤高浓度水煤浆技术,都离不开研究煤的润湿性。

第一节 润湿的基本概念

所谓润湿是指在固体表面上一种液体取代另一种与之不相混溶的流体的过程,或者说是固体吸附液体的现象。因此,润湿作用必然涉及三相,其中两相是流体。常见的润湿现象是固体表面上的气体被液体取代的过程。由于润湿现象是固体表面结构与性质、液体的表面与界面性质以及固液两相分子间相互作用等微观特性的宏观表现,润湿现象的研究可以了解不易得到的固体表面性质提供有用的知识。

润湿是最常见的现象之一,它与固体、液体的表面性质有关。矿物浮选分离常常要求有用矿物不为水所润湿,那么,液体在什么条件下可润湿固体?能否改变液体和固体的润湿性质以满足人们的需要?因此,研究煤及煤中矿物的润湿现象及其应用,对煤的分选、加工和应用均有深远的实际意义。

一、润湿过程

润湿过程可以分为三类:沾湿、浸湿和铺展。它们各自在不同的实际问题中起作用。下面分别讨论这些过程的实质及自动进行的条件。

(一)沾湿

沾湿指液体与固体从不接触到接触,变液气界面和固气界面为固液界面的过程(图 1-2-1)。

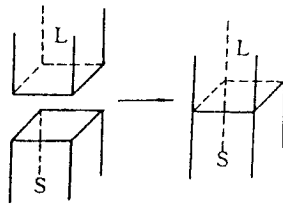


图 1-2-1 沾湿过程

设形成的接触面积为单位值,此过程中体系自由能降低值($-\Delta G$)应为:

$$-\Delta G = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} = W_a \quad (1-2-1)$$

式中 γ_{sg} ——气固界面自由能;

γ_{lg} ——液体表面自由能;

γ_{sl} ——固液界面自由能。

W_a 为粘附功,是沾湿过程体系对外所能作的最大功,也是将接触的固体和液体自交界处拉开,外界所需作的最小功。所以,此值越大则固体和液体结合越牢, W_a 反映固液界面结合能力及两相分子间相互作用力的大小。由热力学第二定律,在恒温恒压条件下, $W_a > 0$ 的过程为沾湿自发过程。

(二)浸湿

浸湿是指固体浸入液体中的过程。此过程的实质是固气界面为固液界面所代替,如图 1-2-2 为煤的浸湿过程。在浸湿面积为单位值时,该过程的自由能降低值为:

$$-\Delta G = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} = W_i \quad (1-2-2)$$

式中： W_i 称为浸湿功，它表示液体在固体表面上取代气体（或另一种与之不相混溶的液体）的能力，当 $W_i > 0$ 时是浸湿自发过程。

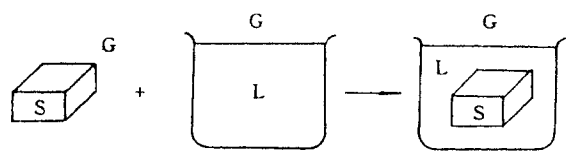


图 1-2-2 浸湿过程

(三) 铺展

铺展是指液体附着在固体（或另一种液体）表面能自行展开形成一层薄膜的过程（图 1-2-3）。当铺展面积为单位值时，体系的自由能降低为：

$$-\Delta G = \gamma_{sg} - \gamma_{lg} - \gamma_{sl} = S \tag{1-2-3}$$

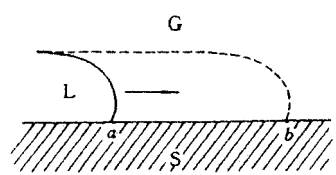


图 1-2-3 液体在固体上的铺展

S 称为铺展系数。在恒温、恒压下， $S > 0$ 时液体可以在固体表面上自动展开。将式（1-2-2）与式（1-2-3）结合可得：

$$S = W_i - \gamma_{lg} \tag{1-2-4}$$

此式说明：如果铺展系数 $S > 0$ ，则 W_i 必须大于 γ_{lg} 。 γ_{lg} 是液体收缩表面的能力，而 W_i 体现了固体与液体之间的粘附张力，因此又称之为粘附张力，用符号 A 来表示：

$$A = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \tag{1-2-4}$$

则三种润湿过程自发进行的条件均可用粘附张力来表示：

$$W_a = A + \gamma_{lg} > 0 \tag{1-2-5}$$

$$W_i = A > 0 \tag{1-2-6}$$

$$S = A - \gamma_{lg} > 0 \tag{1-2-7}$$

由于液体的表面张力总是正值，对于同一体系 $W_a > W_i > S$ ，所以凡能自行铺展的体系，其它润湿过程均可自发进行。因而往往以铺展系数作为体系润湿性指标。

二、润湿接触角与润湿方程

润湿接触角 θ 是指在固、液、气三相交界处,自固-液界面经液体内部到气-液界面的夹角,如图 1-2-4 所示。接触角是判定润湿程度的一个相对数量指标,不同矿物表面的润湿程度不同,如图 1-2-5 所示。平衡接触角与三个界面自由能之间的关系如下:

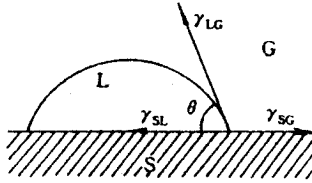


图 1-2-4 接触角与界面张力之间的关系

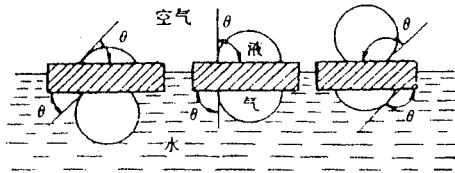


图 1-2-5 不同矿物表面的润湿程度

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1-2-8)$$

此式最早在 1805 年由 T. Young 提出的,所以又称杨氏方程,亦称润湿方程。

杨氏方程表述了润湿接触角 θ 与三相界面张力之间的定量关系,此关系适用于具有固-液、固-气连续表面的平衡体系。

但实际上由于固体表面的不均匀性,如煤及煤中矿物的表面具有不均匀的孔隙和粗糙度等因素,固-液、固-气的界面张力的性质不易了解,所以人们又用多种热力学方法推导出润湿方程,下面介绍一种:

设停于固体表面上的液滴在平衡条件下扩大固-液界面面积 dA (图 1-2-6) 相应的气-液界面面积的增值为 $dA \cos(\theta - d\theta)$,体系自由能变化为:

$$\Delta G = \gamma_{sg} dA - \gamma_{sl} dA - \gamma_{lg} \cos \theta dA \quad (1-2-9)$$

导出此式时由于 $d\theta$ 值很小而忽略。由于是在平衡条件下的变化,故 $\Delta G = 0$,于是(1-2-9)式变为:

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta$$

即得杨氏方程。

将杨氏方程与(1-2-1)(1-2-2)(1-2-3)式结合则得：

$$W_a = \gamma_{lg}(\cos\theta + 1) \tag{1-2-10}$$

$$A = W_i = \gamma_{lg}\cos\theta \tag{1-2-11}$$

$$S = \gamma_{lg}(\cos\theta - 1) \tag{1-2-12}$$

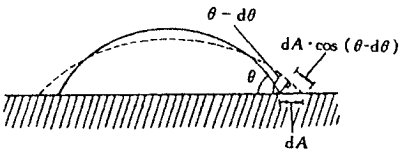


图 1-2-6 接触角与界面能

从上三式可以看出接触角的大小是很好的润湿标准 ,原则上说 ,测定了液体的表面张力和接触角即可得到粘附功、粘附张力和铺展系数的数值 ,从而解决了应用各种润湿判据的困难。根据杨氏方程 ,由 θ 角的大小 ,可以度量不同矿物的润湿程度的高低：

- (1) $\theta = 90^\circ$ 定为润湿与否的标准 ,也是固体亲水表面与疏水表面的分界线；
- (2) 当 $\theta < 90^\circ$ 时 , $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$,液滴被拉开 ,沿矿物表面展开 ,矿物表面被润湿 ,表现亲水性；
- (3) 当 $\theta > 90^\circ$ 时 , $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$,液滴收缩 ,沿矿物表面聚结成珠状 ,矿物表面不易被润湿 ,表现为疏水；
- (4) $\theta = 0^\circ$,固体被液体完全润湿 ; $\theta = 180^\circ$ 时 ,液体对固体完全不润湿；
- (5) 接触角逐渐减小 ,液滴沿矿物表面逐渐展开 ,润湿程度逐渐增高 ,矿物表面亲水性逐渐增强；
- (6) 接触角逐渐变大 ,液滴沿矿物表面聚结成珠状 ,润湿程度降低 ,矿物表面疏水性增强。

不同矿物以及不同煤化程度的煤的接触角有很大差异(表 1-2-1、表 1-2-2) ,自然界接触角大于或等于 90° 的矿物极少 ,主要是由于氧化、风化等因素的影响。通常将实际矿物的润湿性按表面接触角的大小分成四等 :接触角为 0° 者 ,称为强亲水性矿物 ;小于 40° 者称为弱亲水性矿物 ;接触角在 $40^\circ \sim 90^\circ$ 者 ,称为疏水性矿物 ;超过 90° 者称为强疏水性矿物。所以象煤、滑石、辉钼矿等属于疏水性较好的矿物。

从以上的分析可以得出 :凡是能对界面张力产生影响的因素 ,都能对固体表面的润湿性显示作用。例如 ,各种有机的和无机的添加剂 ,以及水溶液中的各种活性离子都能对界面张力产生影响。这在以后的章节将作详细阐述。

表 1－2－1 不同矿物的接触角

矿物名称	接触角 (°)	矿物名称	接触角 (°)
硫	78	黄铁矿	30
辉钼矿	60	重晶石	30
方铅矿	47	方解石	20
闪锌矿	46	石灰石	0 ~ 10
萤石	41	石英	0 ~ 4

表 1－2－2 煤的表面接触角

煤种	接触角 (°)	煤种	接触角 (°)
长焰煤	60 ~ 63	瘦煤	79 ~ 82
气煤	65 ~ 72	贫煤	71 ~ 75
肥煤	83 ~ 95	无烟煤	≈ 73
焦煤	86 ~ 90	页岩	0 ~ 10

三、润湿阻滞现象

润湿阻滞又叫接触阻滞。固体表面的液滴移动时 ,润湿周边受到阻碍 ,使开始时的平衡接触角发生变化 ,这种润湿周边的移动受到阻碍的现象叫作润湿阻滞现象。

在空气状态下的液滴和矿物表面接触并达到平衡时 ,其接触角为 θ ,大小一定。若矿物表面倾斜一个很小的角度 ,此时润湿周边不发生移动 ,但矿物表面上的液滴可改变形状 ,接触角也发生变化(图 1－2－7) ,液滴前移方向所形成的接触角称为前进角 ,或称接触前角、阻滞前角 ,用 θ_A 表示 ;液滴后方形成的接触角称为后退角 ,或称接触后角、阻滞后角 ,用 θ_R 表示。造成润湿阻滞的主要原因为矿物表面组成、化学成分、表面粗糙度和不均匀性等。

四、不均匀性及粗糙度对润湿的影响

(一)表面不均匀性

煤的表面不同区域不仅结构不同 ,而且表面也不均匀。如果固体表面由对液体具有

不同亲和力的 a 、 b 两部分组成,两者各占有表面分数 χ_a 和 χ_b 。这种表面称为复合表面。

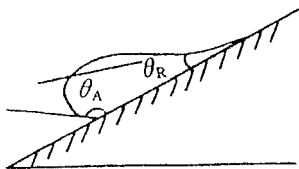


图 1-2-7 润湿阻滞现象

设二种成分在固体表面上均匀分布,则单位面积复合固体表面能 γ_{sg} 和固液界面能 γ_{sl} 与两种单组分固体表面的表面自由能 $\gamma_{sg(a)}$ 、 $\gamma_{sg(b)}$ 和固液界面自由能 $\gamma_{sl(a)}$ 、 $\gamma_{sl(b)}$ 有下列关系:

$$\gamma_{sg} = \chi_a \gamma_{sg(a)} + \chi_b \gamma_{sg(b)} \quad (1-2-13)$$

$$\gamma_{sl} = \chi_a \gamma_{sl(a)} + \chi_b \gamma_{sl(b)} \quad (1-2-14)$$

由杨氏方程得:

$$\gamma_{sg(a)} - \gamma_{sl(a)} = \gamma_{lg(a)} \cos \theta_a \quad (1-2-15)$$

$$\gamma_{sg(b)} - \gamma_{sl(b)} = \gamma_{lg(b)} \cos \theta_b \quad (1-2-16)$$

将式(1-2-15)乘以 χ_a 、式(1-2-16)乘以 χ_b 后相加,再与式(1-2-13)(1-2-14)结合便可得到液体对复合表面的接触角与对两种固体表面成分自身的接触角的关系式:

$$\cos \theta = \chi_a \cos \theta_a + \chi_b \cos \theta_b \quad (1-2-17)$$

表面不均匀是造成接触角滞后的一个重要原因。前进角一般反映与液体亲和力弱的那部分固体表面的润湿性,而后退角则反映与液体亲和力强的那部分固体的表面性质。

(二) 表面粗糙度

一块平的固体表面,在微观条件下实际上并不平整。放大来看表面是凹凸不平的。其不平的程度就是固体表面的粗糙度。

固体表面粗糙也是造成接触角滞后的一个重要因素。在不同粗糙度的固体表面上的前进角和后退角之差称为 φ ,实际上, φ 反映表面粗糙度的程度, φ 值越大表面越粗糙,表面越粗糙,接触角滞后现象越严重。

一个给定的几何面粗化以后必具有较大的真实面积,用 r 代表真实面积与表现面积之比,称为粗糙因子, r 越大表面越不平。在此条件下润湿方程应加粗糙度校正:

$$r(\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) = \gamma_{lg} \cos \theta' \quad (1-2-18)$$

其中 θ' 代表在粗糙表面上的接触角。与理想的平滑表面比较可得:

$$r = \frac{\cos\theta'}{\cos\theta} \quad (1-2-19)$$

此式给出接触角与固体表面粗糙度的关系,称为 Wemel 方程。可以看出,粗糙表面的接触角余弦函数的绝对值总比平滑表面的大。也就是说, θ 大于 90° 时,表面粗化将使 θ 变大,而 θ 小于 90° 时,表面粗化将使 θ 变小。这表明,对于可以润湿的体系,固体表面粗化时体系的润湿性更好,而对不能互相润湿的体系,固体表面粗化则使体系更不润湿。

五、润湿热

将一固体浸入一液体中所放出的热量称之为润湿热或浸湿热,单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。润湿热的数值可以作为固液体系润湿性能的表征。在润湿角 θ 为 0 或自动铺展的情况下,无法用接触角来分辨体系润湿性的优劣,这时润湿热的数据可提供进一步的表征。

浸湿过程能自动进行时,体系的自由能降低,其值为 $A = W_i = \gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{sl}}$ 。体系的自由能降低主要以热的形式放出,这就是润湿热。显然,润湿热越大,说明固体和液体间的亲和力越强。采用精密的量热方法可以测出各种固体和液体浸湿过程的热效应。

第二节 煤的润湿性与煤质

前面给出不同煤化程度煤的接触角范围。但煤中无机物的种类及其数量,以及煤中有机质的化学结构组成都影响煤的表面性质,它们极其复杂的相互影响,共同决定着煤的润湿性。

关于煤中无机矿物质的种类和不同煤种表面的有机化学结构在第一章有了较详细的叙述。润湿是一种表面性质,煤的润湿性不仅受原煤无机物含量(以重量计)的影响,而且也受其重量比例的影响,煤中的有机质多种多样,其结构极其复杂,即使同一显微组分,其有机质的化学结构有时也不尽相同。由于煤中有机质主要是由碳、氢、氧三个元素组成,其次是氮和硫,所以也只有用这三个主要元素组成的实验式来表示煤中有机质的性质,煤的润湿性主要也由这三个主要元素决定。

一、接触角与煤的组成

本研究采用以碳原子为 100 时的氢和氧的原子数,即 $[H]$ 和 $[O]$ 的原子比来代表有机质的性质。在研究接触角与煤中有机质的相关关系(接触角 θ 与 $[H]$ 、 $[O]$ 的关系)时,

不能忽视无机物的影响。表 1－2－3 为某煤分选后各产品的分析结果和接触角。

表 1－2－3 某煤分选后各产品的分析结果和接触角值*(25℃)

序号	产 品	水分 %	灰分 %	挥发分 %	固定碳 %	煤与水的接 触角(°)
1	洗精煤	2.9	5.9	39.9	51.3	93.0
2	中煤	2.9	26.7	31.5	38.9	62.5
3	中煤(－1.3 密度级)	3.5	4.0	38.1	54.4	92.0
4	中煤(1.3～1.4 密度级)	3.2	15.2	35.2	46.4	75.0
5	中煤(1.4～1.5 密度级)	3.1	26.6	31.4	38.9	58.0
6	中煤(1.5～1.6 密度级)	3.2	37.6	27.0	32.2	54.0
7	中煤(1.6～1.8 密度级)	2.6	50.0	22.1	25.3	47.2
8	尾煤矸石	4.0	55.9	16.5	23.6	25.0

* 本表数据引自[日]村田逞詮著《煤的润湿性研究及其应用》一书。

从上表中可以看出,用煤与水的接触角表示煤的润湿性时,一旦煤种确定,则润湿性主要取决于疏水的有机碳含量和亲水的灰分含量。

(一)烟煤的煤质与润湿性

村田逞詮以多种烟煤为研究对象,灰分的允许范围在 18% 以下,考虑灰分的影响得出下列关系式:

$$\theta = 0.9[H] - 1.5[O] - 2.60A + 15.71 \tag{1-2-20}$$

(多相关系数: $r = 0.9160$)

从上式可以看出[H][O]及灰分三种因素中,灰分是影响接触角 θ 的主要因素,其次是[O][H],若分别只考虑接触角与灰分、[H][O]的单相关关系,分别得到下列关系式:

$$\theta = -3.725A + 93.56 \tag{1-2-21}$$

(单相关系数: $r = -0.82$)

$$\theta = 1.5[H] - 72.57 \tag{1-2-22}$$

(单相关系数: $r = 0.74$)

$$\theta = -2.85[O] + 77.69 \tag{1-2-23}$$

(单相关系数: $r = -0.23$)

从上述三式可以看出,接触角与灰分和[H]呈较好的相关性, [O]与接触角的相关性较

差。只是由于烟煤的 $[O]$ 值大多在 15% 以下 $[O]$ 值低是影响润湿性的因素之一。所以, 烟煤中有机质的润湿性, 倾向于用 $[H]$ 表示, 但考虑灰分的影响。故采用接触角、灰分和 $[H]$ 的多相关关系表示煤的润湿性:

$$\theta = 0.9[H] - 2.76A + 7.36 \quad (1-2-24)$$

(多相关系数: $r = 0.9030$)

总之, 对于烟煤而言, 接触角随 $[H]$ 值的增加而增大, 即煤的疏水性越强, 相反煤的亲水性随灰分增高而增强。

(二) 褐煤、次烟煤的煤质与润湿性

褐煤的灰分一般都较低 $[H]$ 分布范围很窄, 而 $[O]$ 分布却很宽 $[O]$ 值与接触角呈较好的相关关系。接触角 θ 与 $[O]$ 的关系式如下:

$$\theta = -1.98[O] + 146.56 \quad (1-2-25)$$

(单相关系数: $r = -0.95$)

褐煤和次烟煤的润湿性受羟基 $[O]$ 的影响比烟煤显著, 接触角变小, 由此说明褐煤接触角与 $[O]$ 呈负相关关系。

二、接触角与煤中含氧官能团

从图 1-1-4、图 1-1-6 可知煤表面的含氧官能团有多种形式, 如羧基($-\text{COOH}$)、羰基($>\text{C=O}$)、羟基($-\text{OH}$)、甲氧基(CH_3-O)、醚键($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$)等。随着煤化程度的加深, 各含氧官能团逐渐减少, 图 1-2-8 为煤中含氧官能团的分析结果, 展现了各含氧官能团的 $[O]$ 值与反映碳化程度的总 $[O]$ 值的关系。

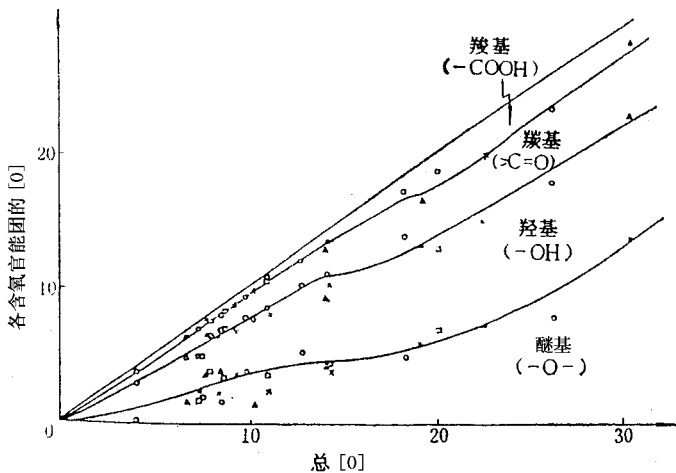


图 1-2-8 煤中含氧官能团的分析结果

为了更好地了解接触角大小反映出的润湿性与含氧官能团的关系,把煤分为两个群组:即 $[O] < 15$ 的烟煤和 $[O] = 15 \sim 20$ 的部分次烟煤为烟煤-次烟煤群 $[O] > 15$ (实际上是 $[O] > 18$)的为褐煤-次烟煤群。这样 $[O] = 15 \sim 20$ (实际上是 $[O] = 18 \sim 20$)的次烟煤实际上跨了两个煤群,从而保持煤质变化的连续性。

次烟煤 $[O]$ 值更接近于褐煤,具有与褐煤相连续的特点,但其中存在较发达的芳香环则又接近烟煤,具有与烟煤相连续的特点。

烟煤-次烟煤群的接触角与各含氧官能团 $[O]$ 的关系中,接触角与羟基氧有相关性,与其它含氧基基本上没有相关性。对润湿性影响较大的含氧基是亲水性的羧基,但烟煤中的羧基值极低,故很难从羧基值变化中找出其对润湿性的影响规律;且在粉煤成型时,这少量的羧基很可能变质。所以在烟煤阶段不考虑羧基对润湿性的影响。羟基对润湿性的影响仅次于羧基,接触角与羟基的关系式如下:

$$\theta = 8.8 [O]_{OH} + 30.9 \quad (1-2-26)$$

(单相关系数: $r = 0.646$)

至于羰基、醚基(包括甲氧基),从化学结构上看出它们对润湿性的影响甚微,与接触角不存在相关性。

褐煤-次烟煤群属低碳化程度煤,亲水性的羧基含量最多,羟基含量次之。与羧基氧、羟基氧相比,羰基、醚基是非亲水基。随着总含氧量的增加,羰基、醚基含量虽有所增加,但与羧基含量相比,它对润湿性的影响甚微,因为润湿性影响最大的是亲水性的羧基。

第三章 煤的浮选脱硫

黄铁矿以微细颗粒分布在煤中,或以连生体形式存在于煤中,要进一步降低洗选精煤的灰分和硫分,提高精煤的回收率,必须将煤破碎到一定粒度,使煤中的矿物质(特别是含硫矿物)充分解离。目前浮选法依然是煤脱硫的主导方法。

第一节 煤的浮选脱硫的研究现状

一、煤脱硫的研究状况

目前,国内、外已研究出多种用于脱硫的选煤技术,包括物理选煤、化学选煤和生物选煤。其中化学或生物方法都可以有效的脱除无机硫和有机硫,但反应条件比较苛刻,目前尚无法大规模用于商业生产,物理方法虽不能脱除有机硫,但是我国高硫煤中无机硫含量最高,利用现有的选煤技术、适当的选煤方法就可以实现并推广。该方法简单易行,并且对现有的工艺流程改动少,投资少,见效快。

在物理选煤中,主要有重力脱硫、浮选法脱硫、高梯度磁选脱硫、油团聚和高压静电选煤技术脱硫等。这些方法从技术上来说,各有优缺点。从实际生产中来看,除浮选法外,其它方法或因技术,或经济限制都未能得到大规模的应用。

(一)重力脱硫

重力脱硫就是利用煤和黄铁矿之间的密度差异,用水力旋流器和摇床等作为分选设

备,将二者分离开来。

国内 +0.5mm 粗粒煤脱硫一般采用重选方法,如跳汰、摇床、水介质旋流器等均有较好的脱硫效果。这方面唐山煤院所做了大量的研究工作。

山西煤化所用 3~0mm 煤样在装有 ZnCl_2 重液的卧式离心机分选结果表明,可以脱除 80~85% 的黄铁矿。但由于 ZnCl_2 强烈的腐蚀性,加之难以回收,没有工业实施的前景。

(二)生物脱硫

微生物脱硫是在常压、低于 100℃ 的温和条件下,利用生物氧化还原反应脱硫。

20 世纪 50 年代到 60 年代期间, Ashamed、Leathen、Temple、Zarutina 把从煤矿酸性矿脉中分离出的氧化亚铁硫杆菌引入选煤工艺标志着微生物脱硫的开始。1961 年 Silverman 对该菌种的生理生化特性的研究为微生物脱除黄铁矿机理研究奠定了基础。目前,广泛用于煤脱硫研究的微生物是氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌,以及 80 年代末期 ARCTECH Inc. 从自然生物种群中分离出的 CB1、CB2。据称,后两者对脱除煤中噻吩硫具有特殊的效果。

实验室微生物脱除煤中 FeS_2 的研究十分广泛,并取得了可喜的成绩。研究人员用氧化亚铁硫杆菌与氧化硫硫杆菌混合种群或其它综合种群脱除 90% 以上的黄铁矿硫。

有机硫的微生物脱除研究起步于 70 年代末。用于脱除有机硫的种群较难培养,处理周期更长,一般脱硫率在 10~57% 之间。ARCTECH Inc. 研究结果表明,微生物有机硫脱除率取决于煤种、颗粒大小、原煤有机硫含量和其它未知参数。

国内在生物和微生物脱硫方面也做了很多工作。早在 1984~1986 年中国矿业大学就对松藻煤进行了微生物脱硫的研究。8 天内黄铁矿脱除率为 70%。现在黄铁矿脱除率已达到 90%,有机硫脱除率约 40%,且该法已到中试规模。

尽管实验室脱硫开展得比较广泛深入,半工业研究却很不成熟。只有以 1 吨/日煤为基础的半工业化经济分析才是可靠的。

然而微生物脱硫的工业化面临着严峻的经济考验。由于必须向系统提供必要的昂贵的化学物质和反应器,以及处理周期较长,过程需要 pH 调节等,导致了极高的处理成本,很难工业化。

(三)煤的化学脱硫

由于化学脱硫具有反应活性高、脱硫率高的特点,近几年来在实验室开展了广泛的研究。目前,化学脱硫主要采用氧化和置换两种手段。Chuang, K. C. 等(1983 年)在 120℃~150℃ 下用碱液脱除 60%~70% 的黄铁矿,但产品有一定的热值损失。Oshi-

nowo, T. 等(1987 年)在 102°C 下用 1.0mol/L 的 FeCl_3 从煤中脱除了 95% 的黄铁矿。E. Anonkitpanit 和 P. Prasassarakich(1989 年)在 30°C 的温和条件下用 15% 的 H_2O_2 和 0.1mol/L 的 H_2SO_4 处理泰国煤, 2 小时脱除了 65% 的灰分、10% 的有机硫、几乎全部的黄铁矿及硫酸盐硫。印度的 Tripathi 等(1991 年)在实验室用 Co^{60} 在氧化条件下对酸性煤浆进行了诱导辐射, 脱除了煤中 29.4% 的成灰矿物、68.8% 硫酸盐硫、80% 的黄铁矿硫和 67.5% 有机硫。

熔融碱脱硫最早起源于 1965 年意大利人 Masciantonio 对烟煤进行的脱硫研究, 据报道在 623K 下用熔融的 $\text{NaOH}-\text{KOH}$ 半小时内脱除了 80% ~ 90% 的全硫。其后, 梅斯和哈特等人对熔融碱脱硫进行了大量深入的研究, 奠定了熔融碱脱硫的工业基础。

目前先进的熔融碱脱硫工艺可以脱除 95% 以上的成灰矿物和 90% 的全硫。该工艺不仅能脱除无机硫而且能脱除有机硫, 是目前有机硫脱除的最有效方法。

微波辐射熔融碱和煤的混合物可以在很大程度上提高煤的脱硫率, 缩短处理时间。日本的 J. Hayashi(1990 年)在 $573 \sim 623\text{K}$ 下用微波处理 Santa Catarina 煤样 4 ~ 6 分钟, 去除了 90% 的有机硫。

国内华东化工学院对乌达、新汶、孙村、枣庄原煤进行了微波化学熔融脱硫实验室试验。实验表明, 可以脱除原煤中 90% 以上的黄铁矿和硫酸盐硫, 而有机硫的脱除率在 35% ~ 74% 之间。

由于碱熔法反应条件要求较高, 回收碱液困难, 它和氧化法一样很难短期内投入工业应用。

(四) 选择性油团聚与选择性絮凝脱硫

选择性絮凝脱硫是选择性分选过程的一种形式, 是根据煤和黄铁矿表面物理化学性质差异进行分选的过程。

美国匹斯堡大学 S. Kim 等(1991 年)使用庚烷代替常规的戊烷进行了选择性油团聚试验。结果表明, 对 Pittsburgh # 8 煤进行实验, 在过程中加入一定量的熟石灰, 在不影响精煤回收率的情况下黄铁矿脱除率为 62% ~ 69%; 美国纽约州立大学 Robert J. Good(1991 年)在选择性油团聚中加入浓度很小的商用淀粉, 可以提高黄铁矿的脱除率到 55%。他们认为: 黄铁矿选择性吸附淀粉, 而煤表面只有那些含氧基团吸附淀粉, 因此, 控制淀粉用量方可导致有效分离。

美国俄亥俄州立大学 Y. A. Attia(1987 年)合成一种称之为 PAAX 的选择性分散剂, 该分散剂能选择地吸附在黄铁矿表面, 而在煤表面吸附量很小, 从而实现煤与黄铁矿的分离。实验表明: 在固体浓度为 2.8% 以下, 采用该分散剂可以去除原煤中 71.5% 的黄

铁矿。

国内选择性絮凝也是研究比较多的一种。中国矿业大学的张明旭采用选择性絮凝剂 FR-7A 对含硫 3.27% 的细粒高硫煤样进行了脱硫实验,结果发现,在最佳条件下,可以获得黄铁矿脱除率为 75% 的良好指标。中国矿业大学的蔡璋、刘红缨等对中梁山林东 K7 煤泥样进行了实验,结果表明:黄铁矿硫脱除率在 80% 以上,总硫分可降至 0.5% 以下。

由于选择性絮凝受洗煤厂的处理量限制,而且絮凝时间长,絮凝物和分散物的分离也需要解决,因此该法目前还无法大规模推广,不可能在短期内应用于工业化脱硫。而油团聚分选方法一个致命弱点是油耗太高,很难达到工业应用的程度。因此,油团聚方法要在技术经济上可行,要解决两个问题:第一是要解决入料的解离度问题;第二是要解决油耗高的问题。

(五) HGMS 脱硫工艺研究概况

1970 年,美国 Francis Bitter 国家磁体实验室进行了粉煤高梯度磁分离实验。1971 年,Trindade 将粒度范围为 0.42 ~ 0.044mm、硫分为 2 ~ 3% (富含 FeS_2) 的高灰粉煤在矿浆浓度 2.6%、磁场强度 2T 时脱除了 60% 的硫。其后 H. Murray、C. J. Lin 和 I. Weschler 等对美国煤种也作了类似的研究。

1973 年, S. C. Trindade 和 H. h. kolm 进行了分离煤中黄铁矿的研究。采用加热方法在 200 ~ 300℃ 下使黄铁矿表面析出单质硫,而后部分转化为强磁性的黄铁矿,然后用普通磁分离机分离。

1977 年, Auburn 和 Oak Ridge 国家实验室用空气夹带干法工艺脱除了几组宾州煤中 94% 的无机硫,而精煤产率为 85%。

1983 年, C. P. Van Drie 等在磁场强度 0 - 8T 范围内进行了德国煤的 HGMS 脱硫实验,在热值为 70% 时,可以脱除 96% 的黄铁矿和 75% 的灰分。

在国内,1984 年邓年新用 XCQS 湿法强磁选机改装的类高梯度磁选机处理中梁山煤表明,可以从 $\text{St} = 6.16\%$, $\text{Ad} = 30.0\%$ 的试料中回收硫分 2.08%、灰分 21.56% 的精煤,精煤产率为 66.00%。1988 年樊成刚在 1T 下用连续型 Sala 高梯度磁选机处理中梁山精煤,半工业实验结果表明,精煤产率 71.6% 下可脱除 60.7% 的硫和 42.5% 的灰,处理量为 80kg/h。1993 年郑建中采用 CHG-10HGMS 处理南桐原煤,半工业实验表明,精煤产率在 60% 以上时脱除了 70% 以上的黄铁矿硫。

遗憾的是,目前的 HGMS 一般场强较低,梯度较低,分选槽经常发生堵塞现象,而黄铁矿的磁化率是普通金属矿物的 1/10 - 1/100,不能简单把此类磁选机应用于低磁化系

数煤/黄铁矿的分离,而超导 HGMS 成本太高,难于工业化。

二、煤的浮选脱硫研究

浮选法作为处理煤脱硫的传统工艺,早些时候研究的比较多,也取得了很多进展,抑制剂的实验室成果也时有报道,但是由于煤中黄铁矿在漫长的成煤地质条件下,其表面性质与煤有很大的相似性,而且煤系黄铁矿表面性质随产地不同变化也很大。因此要找到一种万能的抑制剂的确很困难,但针对不同的煤找到一种合适的黄铁矿抑制剂还是可行的。而且近几十年来主要是围绕这个方向,同时研究其作用的机理。

浮选作为一种煤与灰分的有效分离手段,再辅之以一定的助剂,对黄铁矿有很好的脱除效果。它是细粒煤脱硫最有效的方法之一。1990 年我国曾对煤脱硫的新技术进行问卷征询,大多数专家把浮选与磁选作为煤泥脱硫技术的第一优先选择。虽然磁选法脱硫的效果十分诱人,但由于其脱灰效果不理想,成本较高,目前难以在中国推广,因此浮选法仍是脱除煤系细嵌布黄铁矿的主要方向。在这方面,中国矿业大学作了比较多的研究。例如应用 TGA(巯基乙酸 200g/t)对南桐含硫 1.40% 的入浮煤样进行了脱硫,获得了产率 57.91%、全硫脱除率 50%、黄铁矿脱除率为 63% 的良好指标。1984 年中国矿业大学研究生部选矿室研制了 SD—C 煤用浮选分散剂及抑制剂,实验室能脱除 68.4% 的黄铁矿。

浮选作为选煤的传统方法,在长期的实践中得到了长足的发展,但在生产实践中也出现了一些问题。对于脱硫来说,主要是脱硫效果不理想。

煤中的硫分由有机硫和无机硫两部分构成。浮选法对有机硫不能脱除,而无机硫主要是黄铁矿硫,因为浮选入料粒度较细,黄铁矿虽能充分解离,但由于常规浮选的选择性不高,因此浮选法脱硫的效果不很理想。一般认为,造成浮选脱硫效率较低的原因有以下三点:

(1)黄铁矿解离不完全。黄铁矿硫在煤中的嵌布状态有三种:粗粒嵌布、细粒嵌布和显微粒度嵌布。其中显微嵌布粒度约在 $25 \sim 40\mu\text{m}$ 之间,为使不同的黄铁矿能单体解离,必须破碎到其嵌布粒度以下。

(2)机械夹带。黄铁矿微粒被水夹带进精煤。

(3)黄铁矿具有一定的可浮性。充分解离的黄铁矿颗粒,其表面因局部氧化而具有一定的疏水性。随搅拌时间延长,表面氧化加深,黄铁矿浮起量迅速增加,30 分钟后转慢,最高可达 85% 左右。使用煤油或柴油之类的捕收剂时,会促进黄铁矿的上浮。试验发现,深度氧化的黄铁矿表面却是亲水的。

为了改善浮选脱硫效果,大致可以采取以下方法:

(一)使用具有选择性的黄铁矿抑制剂

能破坏或削弱矿物对捕收剂的吸附,增强矿物表面亲水性的药剂称为抑制剂。既然黄铁矿具有一定的可浮性是浮选有效脱硫的主要障碍,那么采用黄铁矿抑制剂,降低其可浮性则是提高浮选脱硫效果的重要途径之一。一些研究者曾经试验过各种黄铁矿抑制剂,其中包括:pH调整剂、氧化剂、还原剂、天然或人工合成的有机高聚物,某些染料或某些螯合物等等。

硫化钠和其他可溶性硫化物是一种多功能性药剂,它可用作硫化矿浮选时的抑制剂。即使对氧化矿,用量多了,也会受到抑制,成为氧化矿的抑制剂。硫化钠对硫化矿的抑制作用是由于 HS^- 离子吸附在硫化矿的表面上,形成很强的极性,同时排斥捕收剂在矿物表面的吸附造成的。

硫化矿在矿浆中容易氧化,浓度不易控制,对矿物的抑制性常带有时间性,故目前很少用单一硫化矿的选择性抑制剂,常和其他药剂配合使用。

石灰也是一种多功能药剂。石灰除作抑制剂外,还可作pH值调整剂和矿泥的凝聚剂,并是最常用的调整剂之一。

实验证明,在相同pH值下,对于黄铁矿,石灰比苛性钠的抑制作用强。当 $\text{pH} = 10$ 时,用苛性钠处理过的黄铁矿能上浮45%,而用石灰处理过的黄铁矿只能上浮20%,可认为石灰对黄铁矿的作用,不仅是 OH^- 的作用, Ca^{2+} 可能也有一定的作用。

硫酸锌主要用于抑制闪锌矿,也能抑制黄铁矿,它易溶于水,只有在碱性矿浆中才起抑制作用。矿浆pH值越高,抑制作用越强。硫酸锌在碱性介质中,生成氢氧化锌胶体。一般认为,硫酸锌的抑制作用,主要是由于生成氢氧化锌的亲水胶粒,吸附在闪锌矿的表面上,障碍矿物表面与捕收剂作用的结果。

硫酸锌单独使用时,效果很差。通常与硫化钠、亚硫酸钠、苏打、氰化物等配合使用。

许多有机化合物都可作为抑制剂,可以分为高分子量有机化合物和低分子量有机化合物两类。其中,以高分子量有机化合物更为主要。木质素是木材的主要成分,为高分子聚合物,但聚合度比纤维素低。浮选中木质素可用作稀土矿物的抑制剂,木质素磺酸盐可用作铁矿物的抑制剂。有机抑制剂与无机抑制剂相比,具有效能高,用量少等优点。随着高分子合成化学工业的发展,有机抑制剂有逐步取代无机抑制剂的趋势。

对黄铁矿天然可浮性的研究发现,黄铁矿只有在表面初始氧化的条件下具有一定的天然可浮性,而新鲜的表面和受深度氧化的表面都是亲水的,那么强的氧化剂和还原剂应该都是黄铁矿的抑制剂,但氧化也会抑制煤的浮选。因此,强还原剂有可能是一种理

想的抑制剂。例如联苯三酚就是这样一种有机还原剂。用联苯三酚作黄铁矿抑制剂进行浮选脱硫试验,试样由纯黄铁矿和低硫煤人工掺和而成,试验结果表明,随着联苯三酚浓度的增高,硫回收率逐渐下降,在浓度为 10^{-5} mol/L 以下时可燃体回收率基本上没有变化,在浓度达到 10^{-4} mol/L 时,虽然可燃体回收率下降了,但灰分也随之降低,大大提高了浮选的选择性。但迄今为止,还没有研制出一种对黄铁矿具有选择性的抑制剂。从目前的研究情况来看,联苯三酚是最有希望的一种抑制剂。

(二)反浮选

反浮选就是抑制煤的可浮性,而使黄铁矿的可浮性变好,从而达到浮选脱硫的目的。但这一方法也遇到了难以找到合适的抑制剂这一难题。人们曾尝试了多种抑制剂,如美国氢胺化学公司生产的 Aero633 和淀粉、树脂等有机物,试验结果并不十分理想。但作为浮选脱硫的一个研究方向,反浮选仍有其研究的价值。

(三)电化学浮选

在联苯三酚对真实高硫煤样抑制浮选试验中可以发现,随着联苯三酚浓度的增加,抑制效果增强,同时矿浆电位下降。进一步试验证明,利用活泼金属形成的原电流或外加电流来创造强的还原电位,同样可以达到良好的脱硫效果。在低矿浆电位下,黄铁矿得到了有效抑制,而煤浮选不受明显影响。所以,煤的浮选脱硫旨在找到一种合适的抑制剂(黄铁矿的或煤的),采用有效的浮选方法,从煤中分离大部分的黄铁矿,使煤能正常燃用。

第二节 浮选脱硫的试验研究

对于脱硫试验来说,就是选择一种合适的抑制剂,对于煤系黄铁矿有良好的抑制作用。在浮选过程中,通过加入抑制剂,并使抑制剂选择性地吸附在煤系黄铁矿表面,使其疏水,降低可浮性,从而达到脱硫的目的。本试验经过筛选,发现木质素对煤系黄铁矿有良好的抑制作用。

一、唐山煤样脱硫试验研究

本试验脱硫煤样为唐山赵各庄肥煤(灰分 20.71%,无机硫 0.65%,有机硫 0.47%),为了获得唐山煤样的脱硫最佳条件,分别进行了 pH 条件试验和抑制剂用量试验,其试验

条件为：

矿浆浓度 :120g/L

药剂及用量 :BK1 浮选剂(极性捕收剂 + GP 起泡剂)150g/t

抑制剂 :木质素

调整剂 :石灰

在试验中 ,以产率、精煤全硫以及脱硫率 e 为综合指标来评价脱硫效果 ,并以此选择最佳条件。其中 脱硫率 e：

$$e = \frac{\text{原煤硫分} - \text{精煤硫分} \times \text{精煤产率}}{\text{原煤硫分}} \times 100\%$$

(一)抑制剂用量试验

以石灰为调整剂 ,在 pH= 10 的碱性条件下 ,BK1 浮选剂 150g/t ,改变抑制剂的用量对唐山煤样进行试验 结果如图 1-3-1 所示：

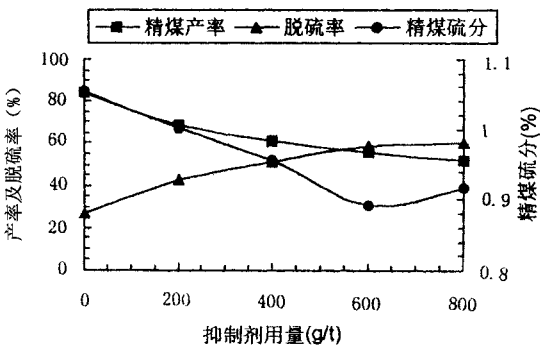


图 1-3-1 唐山煤样抑制剂用量与脱硫效果曲线

从图 1-3-1 可以看出 ,随着抑制剂的增多 ,精煤硫分逐渐降低 ,经过一个最低值后 精煤硫分有所升高 ,同时随着抑制剂的增加 ,产率逐渐降低 ,说明抑制剂对煤也有一定的抑制作用。因此导致脱硫率随着抑制剂用量的增加而增加 ,并逐渐趋于平缓。因此从图中选择最佳条件为抑制剂的用量为 600g/t。

(二)PH 值试验

在抑制剂用量为 600g/t ,浮选剂 BK1 用量为 150g/t ,通过加入石灰调节 pH 值来考察 pH 值对浮选效果的影响。其结果如图 1-3-2 所示：

从图 1-3-2 可以看出 ,随着 pH 的提高 ,精煤硫分逐渐降低 ,同时随着 pH 的提高 ,产率逐渐降低 ,但幅度不大 ,脱硫率随着 pH 的提高而增加 ,但幅度也不大 ,而且趋势越来越小。因此从图中选择最佳 pH 值条件为 10 ,同时也说明黄铁矿在 pH 值为 10 时 ,能够

抑制的黄铁矿均得到抑制,解离的黄铁矿表面生成一层亲水氢氧化物膜,使黄铁矿得到了抑制。再增加 pH 值对于脱硫效果的抑制不是很明显。

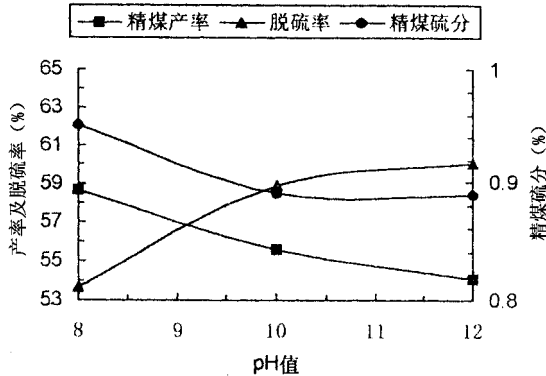


图 1-3-2 唐山煤样 pH 值与脱硫效果曲线

综上所述,可以得出唐山煤样的脱硫效果与抑制剂的用量及溶液的 pH 值有关,其最佳条件为抑制剂用量为 600g/t, pH = 10。此时比不加抑制剂时的浮选硫分降低 13%,脱硫率增加 33.5%。

二、南桐煤样脱硫试验研究

本试验煤样为重庆南桐焦煤(灰分 15.59%,无机硫 1.45%,有机硫 0.50%),为了获得南桐煤样的脱硫最佳条件,进行了抑制剂用量试验:

矿浆浓度:120g/L

药剂及用量: BK2 浮选剂 200g/t

抑制剂: 木质素

调整剂: 石灰

pH = 10 在试验中,以产率、精煤全硫以及脱硫率 e 为综合指标来评价脱硫效果,并以此选择最佳条件。其结果如图 1-3-3 所示:

从图 1-3-3 可以看出,随着抑制剂的增多,精煤硫分逐渐降低,同时随着抑制剂的增加,产率逐渐降低,说明抑制剂对煤也有一定的抑制作用。因此导致脱硫率随着抑制剂用量的增加而增加,并逐渐趋于平缓。从图中选择抑制剂最佳用量为 600g/t。

从唐山煤样的条件试验来看,在碱性条件下, pH 值对脱硫效果的影响不是很明显,而且基本在 10 左右比较好。从经济上来说,再把 pH 调高也不明智,因为调 pH 值要用到大量的石灰,所以 pH = 10 是一个比较好的选择。因此,南桐煤样的脱硫的最佳抑制剂的

用量为 600g/t ,pH = 10 ,此时比不加抑制剂的浮选硫分降低 17% ,脱硫率增加 21.54%。

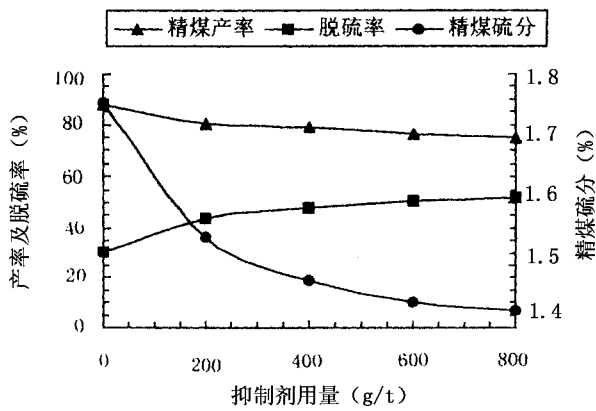


图 1-3-3 南桐煤样抑制剂用量与脱硫效果曲线

因此 ,通过对唐山和南桐煤样的脱硫研究 ,发现木质素对煤系黄铁矿有一定的抑制作用。在进行煤脱硫时 ,是一种良好的抑制剂。

有关木质素对黄铁矿的抑制机理 ,分别对木质素(图 1-3-4)、煤系黄铁矿、木质素与煤系黄铁矿的吸附样(以下简称吸附样)、木质素(图 1-3-4)、煤系黄铁矿、木质素与煤系黄铁矿的吸附样(以下简称吸附样)作了红外吸收光谱分析 ,并且将木质素与煤系黄铁矿的吸附样与煤系黄铁矿的红外谱图相减 ,得到差谱(图 1-3-5) ,差谱可以看作是吸附后的木质素的红外谱图。

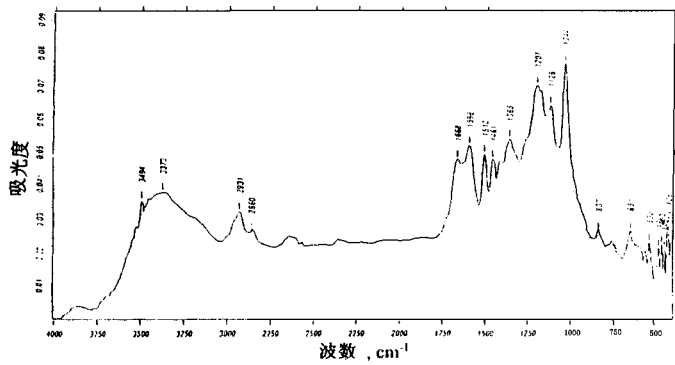


图 1-3-4 木质素的红外光谱图

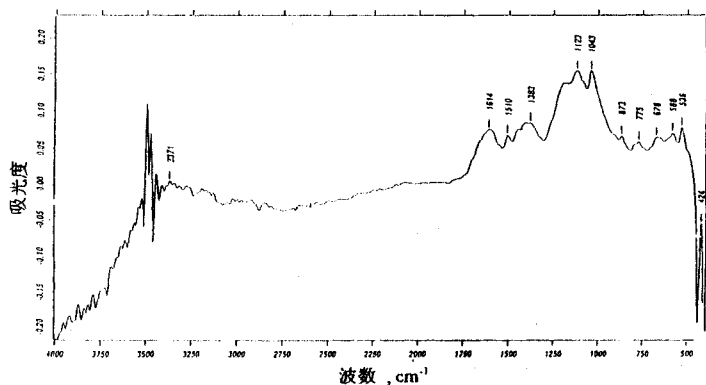


图 1-3-5 木质素吸附样与黄铁矿的差谱

从图 1-3-4、1-3-5 可以看出,吸附前后谱图发生了很大的变化,其中变化最明显的就是在 $3500\text{cm}^{-1} \sim 3300\text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰,经过吸附以后,这个区域的吸收强度明显变强,而且很集中,而此波数为羟基的伸缩振动,因此可以断定羟基的作用得到了加强,而 2931cm^{-1} 和 2860cm^{-1} 的吸收峰在吸附后的谱图中没有体现,这说明在经过吸附以后,木质素以羟基朝外,碳链朝内,从而使吸附样的亲水性加强,进而达到抑制黄铁矿的效果。

第三节 煤表面的电化学改性与浮选

在同一电化学条件下,煤和黄铁矿的表面亲水性不同,采用电化学法强化煤的浮选脱硫,从而达到分离的目的。采用氧化法虽能除去黄铁矿,但不利于煤的浮选,采用电化学还原法处理煤样,此时黄铁矿表面是亲水的,可使煤表面改性的结果有利于浮选,达到脱硫的目的。

一、煤表面的电化学改性

煤表面的含氧亲水官能团随变质程度、氧化程度的变化规律在前面已有详细的叙述。电化学反应首要的过程包含电子的转移,这个电子转移过程可以引起电子云的变化,达到一定程度后导致化学键的断裂,形成新的化学键。

朱红采取对煤样(气煤)进行还原剂法(以连苯三酚为还原剂)和金属腐蚀电偶法处

理 红外光谱分析结果(图 1-3-6)表明煤表面的特征峰变化的共同特点是: $-OH$ 吸收峰($3600 \sim 3100\text{cm}^{-1}$ 处)和 $>C=O$ 吸收峰($1700 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 处)均有不同程度的减弱; $540 \sim 420\text{cm}^{-1}$ 处 $-S-S-$ 、 $-SH$ 、 FeS_2 的吸收峰略有减弱。对电解还原(在电解槽内进行)处理后的煤样的拉曼光谱(Raman)分析也得出了同样的结论(图 1-3-7)。所以利用电化学还原法可使细粒煤表面的含氧官能团减少,煤的疏水性增强。

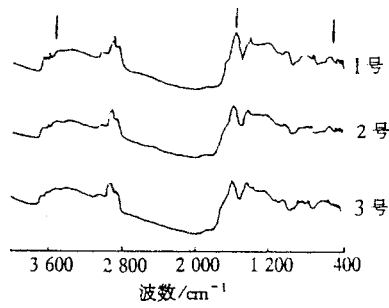


图 1-3-6 不同方法改性后煤样的红外光谱分析

1—还原前煤样 2—还原法处理后煤样 3—金属腐蚀电偶法处理后煤样

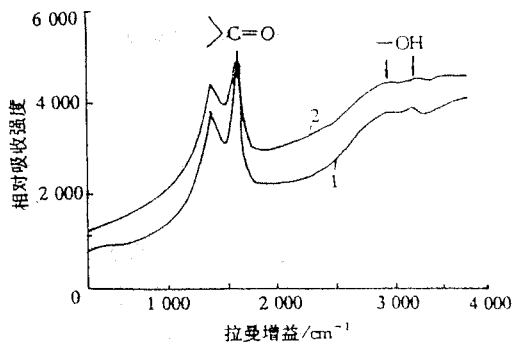


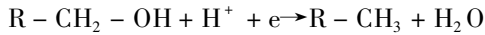
图 1-3-7 煤样电解还原前后的 Raman 光谱

1—原煤样 Haman 光谱 2—电解还原处理后煤样 Raman 光谱

二、煤表面改性的电化学反应机理

(一)煤表面 $-OH$ 减少的机理研究

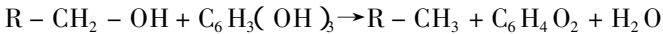
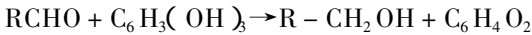
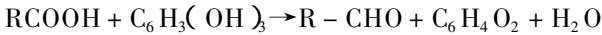
煤结构的分析表明,煤的变质程度不同,其表面含有的 $-OH$ 数量不同,另外,煤在开采和堆放过程中易氧化和发生煤表面水化反应,而生成 $-OH$ 。经电化学法反应后, $-OH$ 被还原剂还原,或由电极得到电子而被还原,其反应过程如下:



式中 $R_{ed}H$ 为还原剂, O_x 为被氧化后的还原剂。

(二) 还原剂法煤表面的改性机理

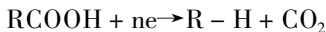
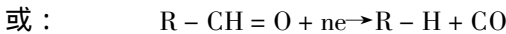
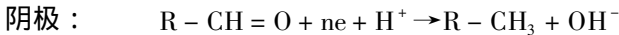
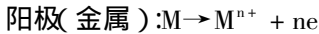
当使用连苯三酚为还原剂与煤表面作用时,煤表面的 $-OH$, $-O-$, $>C=O$, $-COOH$ 与还原剂进行有效碰撞后,煤结构中的 $-OH$ 易断裂,并与还原剂中的 H^+ 结合生成水,其大概的反应过程如下:



这样在 FTIR 谱图中就表现为 $-OH$ 、 $>C=O$ 吸收峰减弱。由于同样的道理,在红外谱图中 $-S-S-$, $-SH$ 的吸收峰略有减弱,也是由于在还原条件下,造成了 $-S-S-$, $-SH$ 键的断裂而脱落。

(三) 金属腐蚀电偶法煤表面改性机理

这种方法是利用活泼金属创造还原环境,由于活泼金属的平衡电位低于煤的矿浆电位很多,它们与煤粒接触形成微电池,活泼金属为阳极,被氧化后电子转移到煤表面(阴极),使煤中含氧官能团被还原。这些含氧官能团在获得电子而被还原后,与氧键连接的碳碳键断裂,脱离煤的表面:



式中 M 为金属。由此可见随着反应的进行,煤表面的含氧官能团减少,从而使煤的疏水性增强。

(四) 电解还原法煤表面改性机理的研究

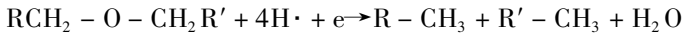
电解还原法是在电解槽中进行的,在阳极进行氧化反应,在阴极进行还原反应。煤表面的电解还原机理可能有三种情况:

1. 电子转移机理

煤粒在阴极表面上直接得到电子而进行,其反应历程为:

煤从液相主体扩散到电极表面,进行电子转移、化学反应,反应产物再通过扩散进入液相主体,反应过程如下:

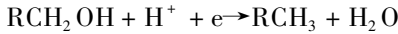
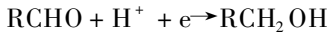
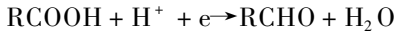
(1) 醚键还原



(2) 羟基还原 $\text{ROH} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{O}$

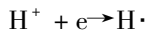
(3) 羰基还原 $\text{ArR}'\text{C} = \text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ArR}'\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

(4) 羧基还原 $\text{RCOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{RH} + \text{CO}_2$

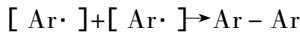
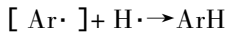
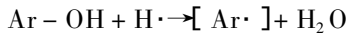


2. 活泼 $\text{H}\cdot$ 作用机理

首先, 电极上发生 H_2O 电解反应, 在阴极生成活泼的游离 $\text{H}\cdot$:



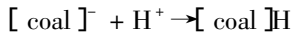
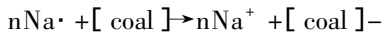
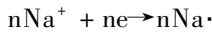
然后, 活泼 $\text{H}\cdot$ 与煤表面的 $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ 作用 :



同理, $\text{H}\cdot$ 与 $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ 作用的反应历程与上述类似。

3. 支持电解质的作用

当有 NaCl 作为支持电解质时, 反应机理推测为 :



总之, 在一定电化学条件下, 煤表面的改性结果是: 煤表面结构中含氧官能团减少, 煤表面的吸附氧的含量也减少, 从而改善了煤的可浮性; 与此同时, 煤中的硫被还原成亲水性的 S^{2-} , 与煤分离, 达到浮选脱硫的目的。

第四章 型煤与型煤添加剂

型煤是指粉煤以适当的工艺加工成的,具有一定形状、大小和特定理化性能的块状燃料或原料。煤炭成型的目的是:根据型煤在不同用途中的需要,克服煤天然存在的缺陷,赋予原煤所没有的优良特性,使之符合用户的最佳需求,实现煤炭的“清洁、高效”利用。型煤按用途可分为民用型煤和工业型煤。民用型煤分为蜂窝煤和煤球;工业型煤分为原料型煤和燃料型煤。燃用民用型煤比原煤节约 20 ~ 30%,减少 CO 排放量 70 ~ 80%,减少排尘量 60%。型煤中加入固硫剂可减少 SO_2 排放量 40 ~ 50%。工业型煤可减少排污量 50 ~ 60%, SO_2 降低 50 ~ 70%。所以型煤是一种洁净煤基燃料。

型煤的用途不同,要求也不同。民用炊事型煤要求上火快、火力旺、燃烧无烟。而对工业型煤来说,化肥工业用型煤要求热强度好,挥发分低;高炉用型煤要求机械强度高、耐磨性好;机车或锅炉用型煤要求燃烧效率高;发生炉气化型煤则要求燃烧时形状不变、热强度好、还原性好。

世界上许多国家如德、英、美、法、捷克、匈牙利、日本、荷兰、波兰、罗马尼亚、韩国都经历过不同程度、不同规模的粉煤成型的研究与发展阶段。根据国外煤炭资源的特点,成型用煤种多为烟煤和褐煤,主要品种为锅炉型煤、机车型煤和家庭燃料等。

国外的型煤技术已很成熟。烟煤型煤在 1963 年的产量最高,褐煤型煤在 1963 ~ 1964 年达到高峰。型煤生产厂已合并成少数几个大厂,且使生产工序自动化,同时改进了型煤的性能,这样就降低了型煤的成本。70 年代世界范围的石油危机,使许多国家又加大开发成型技术的力度,并取得许多新成果。日本开发了生物质型煤,并在世界范围内得到了推广;美国的烧烤型煤和日本的速燃型煤都为民用带来极大的方便。

第一节 型煤的种类及特性

无烟煤生产民用蜂窝煤已是很成熟的工艺,其生产工艺比较简单,通常包括筛分、破碎、成型三个环节,煤粉与粘结剂(一般为粘土)的混合可在破碎阶段进行。近年来的发展趋势是利用煤矸石、炉渣、电厂灰、煤泥等有一定含炭量的物质部分代替煤粉以降低成本。煤球主要有普通煤球和易燃煤球,二者的生产规模都不大。上点火蜂窝煤是利用不同物质的燃点不同,采用逐层引燃的原理设计生产的,其需要解决的问题是点火层的久置防潮问题,产品主要出口国外。原料型煤中化肥造气用型煤国内研究的较多。燃料型煤中的锅炉用型煤和发生炉造气用型煤都有较多研究。无烟煤成型生产、化肥造气型煤比较成熟的工艺有 20 世纪 60 年代开发的石灰碳酸化煤球成型工艺、粘土(包括白泥、陶土、膨润土)煤球成型工艺及清水煤棒成型工艺。其中石灰碳酸化型煤装置仍有 600 多套在运行。腐植酸盐型煤、纸浆废液-粘土型煤也有推广,但其致命的问题是易潮解,不防水,不能存放,与粘土煤球比,粘结剂价格高。石灰碳酸化煤球成型工艺包括下列几个工序:煤粉的破碎、生石灰的消化、煤粉与消石灰的混合、粉碎与筛分、成型、炭化。

粘土(包括白泥、陶土、膨润土)煤球成型工艺包括煤粉的破碎、煤粉与粘结剂一次混和、粉碎、二次混合、堆沤、成型、烘干等工序。

80 年代以来,型煤技术研究与开发的目标是新型、优质气化型煤。粘结剂冷压成型工艺有中科院山西煤化所开发的 FS-3 粘结剂成型技术,煤科院北京煤化所开发的 MJ 系列型煤技术,煤科院合肥研究所研制的 HM-3 型粘结剂成型技术以及河南焦作工学院开发的免烘干 MS-1 型无机粘结剂气化型煤技术。这些技术都完成了工业试烧,但由于各种各样的原因都没有走向工业化。山西矿业学院与山西化工设计院以无烟煤为原料,配部分烟煤煤泥,以风化煤中腐植酸为粘结剂经冷压成型,利用其所设计的年产 1 万吨立式连续焦结炉快速焦结(40 分钟)生产造气型煤,试生产一年,型煤质量稳定,但也没有工业化。烟煤造气型煤冷压成型工艺中有煤科院北京煤化所开发的 MJ 粘结剂型煤技术,中国矿业大学北京研究生部开发的工业废液加改粘性复合粘结剂型煤技术,二者都在两段造气炉土取得工业性试验成功。鞍山热能研究所研制的冷压成型氧热处理工艺,对生球进行加热氧化处理,即在一定的温度、时间和气化介质条件下,使焦油或沥青中复杂的高分子产生氧化、缩聚反应,使煤球的表壳氧化变硬,进而提高型煤的冷、热强

度。褐煤型煤加入腐植酸钠和黄泥制成的型煤用于造气的研究也有报道。

机车和工业锅炉用烟煤型煤在 70 年代的研究中主要是用煤焦油沥青、纸浆废液为粘结剂。由于煤焦油沥青短缺,且生产及使用过程中造成二次污染,使得原有型煤厂无法继续生产。科研工作者对烟煤、无烟煤、褐煤生产工业型煤的全套工艺进行了研究,还完成了疏水性型煤粘结剂中试生产,用所生产的粘结剂制造的型煤进行工业锅炉试烧,型煤的降烟除尘节能效果是明显的,但存在点火延迟、炉膛截面积利用不佳的问题。针对我国的实际情况,烟煤成型还开发了“集中配料,分散成型”的炉前成型工艺,这一工艺可免去型煤储运过程中的防水及高强度要求,不仅可降低粘结剂成本,而且炉前成型工艺中煤球直径小,型煤强度低,有利于型煤的起火。

第二节 固相粘结与成型机理

成型工艺条件一定时,不同煤种制成的型煤强度差别很大,这是煤本身具有的物理化学性质不同所致。成型工艺不同,型煤质量影响趋势不同。有粘结剂成型时,煤的变质程度、润湿性和表面结构特性与型煤强度密切相关。对一定的煤,在一定的成型工艺下,成型的工艺条件包括粘结剂种类和添加量、原料煤粒度、成型水分、成型压力和固结条件都会影响型煤质量。

粘结过程是一个复杂的物理、化学过程。粘结力的产生,不仅取决于粘结剂和固体表面的结构与状态,而且和粘结过程的工艺条件密切相关。

一、煤的表面性质

固体表面与其内部具有不同的结构。固体表面是不平滑的,呈粗糙表面,表面的原子、分子作用力不平衡,各种键暴露出来,呈非中性电,存在自由能量,具有吸附性,如形成水化层、吸附气体、氧化膜等。另外,表面化学成分往往也不单一,构成表面化学成分和结构的复杂性。

关于煤的组成和结构第一章已有详细叙述,煤的炭化程度、煤岩成分、煤中矿物、煤的表面氧化作用、煤表面孔隙、粗糙度以及气体吸附等构成煤的表面化学成分和表面结构,从而也决定了煤的表面性质。

二、固相界面的结合力

型煤是固相的粘结体,固相间的结合力可分为以下几种:

(一)机械作用力

机械作用力不是产生粘结力的因素,而是增加粘结效果的一种方法,粘结剂充满被粘物的缝隙或凹、凸处,固化后在界面产生了啮合力。

(二)化学键力

存在于原子(或离子)之间,包括离子键、共价键及金属键。离子键力是正离子和负离子之间的相互作用力,它有时也存在于某些无机粘结剂与无机物表面之间的界面区域内,如粘土-煤中矿物质。共价键为两个原子之间通过共用电子对产生的作用力,煤的表面带有活性基团,其与带有活性基团的有机粘结剂分子之间也可能产生共价键连接。

(三)分子间作用力

包括范德华力(取向力、诱导力和色散力)和氢键力。煤是有机高分子缩聚物,煤-煤之间存在范德华力的结合,另外煤表面有多种含氧官能团,易与有机粘结剂之间形成氢键。分子间作用力是煤成型时粘结力的主要来源。

(四)界面静电引力

一切具有电子供体和电子受体性质的两种物质接触时均可能产生界面静电引力。

三、型煤粘结机理

关于粘结机理有机械结合理论、静电吸引假说、相互扩散假说、吸附假说和化学结合假说等。物相的相互粘结是复杂的物理化学过程,想用一個统一的理论来解释各种特殊情况是不符合客观规律的,但在粘结体系中,机械力,各种物理化学键力存在着,在不同情况下粘结作用要看何种力起主导作用。

在粉煤成型体系中有三种主要物相(粉煤、水和粘结剂)存在。粉煤的主要特征是:煤具有一定的可塑性、弹性和脆性;表面具有孔隙和一定的粗糙度;以非极性表面为主,但也含有极性官能团、矿物质的存在;表面带电(荷负电);表面存在不饱和的键力,表面存在自由能;一般润湿性差,疏水性较强;表面易氧化、被油污等污染。

各种煤的成型机理也应具体分析。低变质程度的褐煤成型有沥青假说、胶体假说等,在不加粘结剂加压成型时,能够形成足够强度的型煤;石灰炭化煤球主要是形成 CaCO_3 结构骨架,达到足够强度;热压成型是靠加温后产生胶质体充当粘结剂,使型煤形成足够的强度。

煤颗粒之间,由于表面特性决定,在不外加粘结剂情况下,相互粘结性很弱,就是表面被水润湿,因水化膜少,粘结后产品强度也不高。这是煤的内在因素所决定的,也就是说,煤表面虽然存在内聚力(分子引力、表面张力(毛细管力)和边角处产生的静电引力(异号离子)),但不大,而斥力(同号离子静电斥力)也存在,内聚力和斥力差不多,所以产品的强度不足。

在外在因素参与下,煤粒压紧到表面力作用范围内,选用流动性好、渗透性好、能解吸表面吸附质的粘结剂,则能起到如下作用:解吸表面污染物,煤表面间由于润湿性好,由点接触,变成面接触,粘结剂能渗透到微孔之中,使粘结剂与表面各种力(主要是分子)产生较强的作用,粘结剂本身也经过物理化学作用由液态变成坚韧的固体。

因型煤粘结剂成型是发生在物相界面区的粘结作用,也是以离子、原子或分子间的作用力为基础,在界面区,按照粘结机理假说可以有:

(一)机械结合假说

这是煤粒表面—粘结剂—煤粒表面机械啮合力的结果。该假说认为,液状粘结剂流入并填满凹凸不平的煤粒表面,一旦固化,颗粒(粘结剂与煤粒)通过表面咬合而粘结在一起,固相间粘结力为摩擦力。

(二)静电引力假说

认为一般两种不同物质相互接触,都会产生正负双电层,粘结剂—煤表面由静电引力使之相互粘结。

(三)相互扩散假说

认为两种聚合物在具有相溶性(或溶胀)的前提下,当相互紧密接触时,由于分子的布朗运动或链段的挪动产生相互扩散现象,这种扩散穿越粘结剂—煤粒的界面交织进行,扩散结果导致界面消失和过渡区产生,粘结体系借助扩散形成粘结体。

(四)吸附假说和化学结合假说

这是现今较为普遍的理论,该理论认为:粘结作用是粘结剂与煤在界面上相互吸附而产生,吸附力是分子间的相互作用引起的,为物理吸附;粘结剂与煤粒之间的吸附不仅有分子间作用力,还有原子间相互作用力(化学键力),即物理化学作用的共同结果;在有些情况下,粘结剂与煤分子之间可能产生化学反应,生成表面化合物,得到牢固的化学结合力。

关于型煤的成型及粘结机理各国科研工作者都进行了大量研究,J. W. Taylor认为粉煤成型过程分为原料的挤压阶段和卸压后型块的松弛阶段。在挤压阶段,粘结剂在煤粒表面分布并进入颗粒之间狭窄的空隙,当空隙充满粘结剂时,形成连接许多周围粒子表

面的粘结剂桥。在松弛阶段 ,颗粒与粘结剂之间的距离扩大 ,粘结剂退回到以前的位置 ,导致只有少量的粘结剂连接 ,生型块就是由粘结剂桥连接的受压颗粒组成。

粘结剂完全浸润煤粒表面是产生良好粘结力的必要条件。前苏联研究人员研究了粘结剂薄膜在煤粒表面的分布。利用示踪原子法 ,可以定量测量和确定粘结剂浸润煤粒表面的能力。有研究者用红外光谱研究了煤与粘结剂的相间层 ,认为沥青、石油粘结剂与煤粒表面的作用主要是由于范德华力 ,形成了各种络合物 ,产生了氢键可能还有化学键。

前苏联学者在对褐煤无粘结剂成型的理论基础描述时 ,提出了五种假说 ,即沥青假说、腐植酸假说、毛细孔假说和分子粘合假说。分子粘合假说认为在压力作用下 ,粒子间由于接触紧密而出现分子粘合现象。这一假说较好地解释了褐煤成型机理 ,使型煤生产中的许多现象和规律得到解释 ,并已为实验研究和实践所证实。

总之 ,粘结剂—煤表面的界面区 ,存在机械力、化学键力、分子间作用力等 ,但主要是分子间力发挥主导作用。当然不同的粘结剂其作用机理是有一定差异的 ,还应具体分析。加入粘结剂后 ,总趋势是增加了颗粒之间的内聚力 ,使型煤产品获得较高的强度。

第三节 型煤粘结剂

从工业型煤的发展状况来看 ,寻找合适的粘结剂是促进型煤工业发展的关键技术之一。粘结剂在粘结剂冷压成型工艺中占很重要的位置。

一、有机粘结剂

有机粘结剂有疏水性油类粘结剂(如焦油沥青、石油沥青)和亲水性粘结剂(如淀粉、亚硫酸盐废液)两种。这类粘结剂的共同特点是粘结性好 ,干燥固化后型煤有较高的机械强度 ,但有机物在高温时易分解燃烧 ,失去粘结性 ,因而型煤的热稳定性和热态机械强度较差。

(一)煤焦油沥青

煤焦油沥青是欧洲最早用作型煤粘结剂的 ,也是至今用得最多的粘结剂。煤焦油沥青具有与煤组成相似的性质 ,故粘结性好 ,生产的型煤机械强度高 ,防水性能好。同时 ,煤焦油沥青的发热量高 ,灰分低 ,能提高燃料的热值、改变燃料性能。但由于产量有限及

污染问题,限制了煤焦油沥青的广泛应用。我国上海宝山钢铁厂从日本新日铁引进的配型煤炼焦工艺采用了软沥青作粘结剂,鞍山热能所研制成的气化型煤就利用发生炉焦油及焦油渣作粘结剂。

国外广泛应用在炼焦方面,日本、法国、前苏联都有报道。采取一些措施可减少型煤中粘结剂的用量,降低型煤成本。如,加入少量的粗焦油、葱油、煤焦油沥青或石油沥青热解中的烃溜分作软化剂,可提供不同加工条件下得到的煤焦油沥青的柔软度,以利于型煤燃料的捏合;在水中加入环烷酸、磺酸或其它碱式盐作为乳化剂,可使水更均匀地进入沥青中,这样,可节省2~3.5%的沥青;使用较好的成型工艺,如把炙热的液态沥青撒布到煤表面,或把水通入温度为100℃的沥青中,而使沥青发泡,这样可使粘结剂均匀分布在煤粉中,减少煤焦油沥青的用量。煤焦油沥青还和其它物质,如造纸废液、石油沥青、废糖浆等作复合粘结剂。同时,人们也在积极寻求作为粘结剂的煤焦油的新来源。波兰使用煤快速热解得到的焦油作为型煤燃料的粘结剂。

(二) 石油沥青

石油沥青是作为煤焦油沥青的代用品出现的。石油沥青比煤焦油沥青的塑性好,燃烧时发烟少。但与煤焦油沥青比,具有三个缺点:(1)含硫量较高,燃烧时产生的二氧化硫较高;(2)石油沥青的粘度、温度曲线垂度平缓,对温度变化不太敏感,成型后型煤达到一定的冷态抗压强度所需的时间长;(3)石油沥青缺乏成焦组分,热强度比焦油沥青型煤低,燃烧时易破碎,对稳定有效的燃烧产生不良影响。近年来,人们致力于改进石油沥青与煤焦油沥青相比不足的地方,用作型煤防水剂,与生物质、石灰等作复合粘结剂。日本有专利报道,用褐煤粉和石油真空干燥的残渣、亚硫酸盐废液混合,在约40MPa下成球,1000℃下焦化,达到的燃料型煤强度可达48MPa。

(三) 淀粉

淀粉是葡萄糖单元组成的天然高分子化合物,其分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$ 。来源不同,其组成和聚合度也不同。对于淀粉粘结剂来说,糊化是其必不可少的一步。淀粉的糊化是指破坏团粒结构,导致团粒润胀,与淀粉分子水合和溶解的过程。淀粉的糊化状态能提高粘结剂的粘结能力。淀粉有较大的粘性,用烧碱处理淀粉制成苛化淀粉,成型时粘结剂用量只需加2%,型煤就有很高的强度。近来,淀粉用于造气型煤的研究较多。

德国用淀粉作褐煤、泥炭炼焦型煤的粘结剂,得到的焦炭强度好。泰国科学技术研究院实验室研究中对褐煤进行干馏,干馏后的固体为粉末状,加入淀粉类物质作为粘结剂成型,型煤作民用或小型工业燃料。

(四) 腐植酸

腐植酸是由具有芳香结构、性质相似的酸性物质组成的化合物。它广泛存在于泥炭、褐煤和风化煤中。大部分腐植酸以游离的形式存在,少数与钙、镁结合成盐,所以可用强碱抽提。由不同原料制得的腐植酸,其分子量差别范围可达 1000 倍。其中,风化煤所含腐植酸为再生腐植酸,分子量大;褐煤和泥炭中的腐植酸为原生腐植酸,分子量小。用腐植酸盐作粘结剂,型煤的热强度高,但防水性差。20 世纪 70 年代,我国采用了腐植酸盐或腐植酸盐-粘土作型煤粘结剂,取得了良好的造气效果。国家七·五的攻关项目中用植物纤维和腐植酸钠渣作型煤粘结剂。也有报道利用风化煤或褐煤中的腐植酸和纸浆废液中的碱作用,生成的腐植酸钠和纸浆废液一起做型煤粘结剂的。

近年来,国外在这方面的报道较少,前苏联用腐植酸铵对烟煤成型,在 800°C 下干燥 20~30 分钟,制得的型煤具有防水性。

(五) 生物质

用生物质做粘结剂主要是利用其纤维素、半纤维素和木质素等成分,在加热或水解后具有粘结作用。根据对生物质的不同处理条件分为三大类(1)生物质制浆后的黑液:制浆废液粘结剂(2)生物质水解产物:水解木质素、纤维素、半纤维素及碳水化合物作粘结剂(3)生物质直接与煤粉混合,利用受热后纤维素、木质素都有粘结作用而生产型煤。有学者利用植物纤维和碱法草浆原生黑液、腐植酸钠渣等作复合粘结剂;也有专利报道,麦根经处理后可作型煤粘结剂,而启东化肥厂曾用糖醛渣作粘结剂生产糖醛渣煤球用米造气。

苏联用水解纤维素做型煤粘结剂,Kokin A. M 认为水解木质素具有和褐煤、泥煤中的有机物相似的结构,美国用水解纤维物质作粘结剂,把粘结剂和高硫煤、木材碎片及锯末、石灰混合,生成型煤,作为蒸汽锅炉用燃料,粘结剂用量为混合物重量的 2~8%;英国用纤维素酶降解纤维素得到含糖 5~20% 的液体,加热稳定后,与含碳物质混合干燥,形成固体燃料,匈牙利利用生物水解残余物生产高热值、抗碎性好的型煤。日本生产的生物-煤成型固体燃料在 200°C 、 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 的条件下压制而成,并与许多国家进行技术合作,瑞士用脱水泥炭和磨细的生物质混合、挤压、切割成球。

(六) 纸浆废液

纸浆废液作为粘结剂,来源广泛,可以以废治废,具有较好的环境效益。国内在这方面的研究十分活跃。纸浆废液根据蒸煮药液的不同,分为:烧碱法和硫酸盐法、亚硫酸盐法黑液。亚硫酸盐废液的主要成分是木质素磺酸盐,还有少量的醋酸、蚁酸、果酸、单糖和多糖等碳水化合物以及游离硫酸盐和硫化钠等成分。主要起作用的是木质素磺酸盐

和碳水化合物。碱法或硫酸盐法生产化学浆时,大约有 50%左右的纤维原料和绝大部分碱类溶解于蒸煮液中,形成黑液。黑液固形物中有机物包括木质素、半纤维素和纤维素的降解产物以及有机酸等,这些生成的碳水化合物起粘结作用。

纸浆废液作粘结剂在工业上使用的不足之处是:防水性差,成焦组分少,容易使成型设备发生故障。

中科院山西煤化所研制的由不溶于水的碳水化合物的工业废渣与纸浆黑液配制成的防潮型煤粘结剂 FS 系列已完成了烟煤型煤和无烟煤型煤的造气试验。专利 CN 1036982A 用浓缩纸浆废液 20 ~ 50%,水解皮胶液 30 ~ 60%,磷酸盐 0.5 ~ 3% 等混合而制成型煤粘结剂,用来成型后,型煤的冷强度为 $> 70\text{kg}/\text{个}$,水浸两小时烘干后,型煤仍可恢复原来的强度。浓缩纸浆废液与腐植酸中和,再与一定量的苯酚渣和糠醛泥或甲醛经缩合制成的型煤粘结剂可防水。

国外专家认为纸浆废液作为粘结剂使用时,要将固形物含量达 46 ~ 54%。土耳其研究者用褐煤与亚硫酸钙纸浆废液和亚硫酸铵纸浆废液成型,纸浆废液粘结剂浓度 8 ~ 10%,生产的型煤抗压强度比较满意。这两种型煤分别加热到 320°C 和 240°C ,型煤的抗水性显著增加。德国研究者用亚硫酸盐纸浆废液(固形物含量 42.3%)和软、硬褐煤、焦炭泥炭等混合成型,慢慢焦化,可制得抗压强度满意的焦炭。美国研究者以城市垃圾、少量粘结剂和纸浆废液做粘结剂,产品作为生产合成气和燃料气的原料。

(七)合成有机聚合物

中科院合肥所研制的 HM 工业型煤粘结剂主要成分为聚醋酸乙烯酯,是由醋酸乙烯单体和乳化剂、引发剂等反应制成,该粘结剂具有一定的防水性。

在烟煤型煤的工业生产中,尚未使用过塑性物料。Essen 矿山研究公司对塑性物料生产烟煤型煤的可能性进行了广泛的研究。对聚合物制备以及树脂乳胶、热塑性塑料、合成树脂和聚氨酯类作为粘结剂都进行过实验,实验结果表明,这些物质作为粘结剂用量大,干燥时间长,燃烧性能差,结果不令人满意。仍有研究者用聚乙烯醇、酚醛树脂、橡胶废料、无规矩丙烯及聚乙烯树脂等高分子聚合物作低热值粉煤型煤的粘结剂。

二、无机粘结剂

用作型煤粘结剂的无机物质主要有石灰类、粘土类、水泥、水玻璃和 NaCl 等。无机粘结剂大部分不能燃烧,不放热,故降低型煤的发热量,增加型煤灰分,为此使用受到一定的限制,但无机粘结剂来源广、价格低、热强度好,特别是石灰类物质还具有固硫效果,有很强的优势,在我国化肥用型煤和民用型煤中占很大比例。

(一) 粘土

我国民用型煤多采用粘土做粘结剂。粘土作粘结剂生产粘土煤球比石灰碳酸化煤球的造气效果和效益都有提高。膨润土作粘结剂,添加木质素磺酸钙减水剂,型煤的机械强度可大幅度提高。

(二) 石灰

石灰作为粘结剂主要是利用其中的氧化钙。 CaO 制成 Ca(OH)_2 后和煤粉混合制成生型煤,生型煤经碳酸化后, Ca(OH)_2 转化成坚硬的 CaCO_3 ,成为型煤的骨架。石灰的加入会降低型煤的灰熔点。

石灰作为城市废弃物的粘结剂,利用其固硫能力,用量最高达 10%;废糖蜜作型煤粘结剂时加入石灰做硬化剂。它还作为褐煤、石油焦和废木柴等的成型粘结剂。日本用煤-石灰与膨润土或磺酸混合制备型煤燃料。

(三) 水泥

水泥是优质胶凝材料,作型煤粘结剂时需控制好用量、水分、成型压力及生球的养护方式,否则得不到高强度的型煤。普通水泥一般不具有耐高温性。高温下,固结的水泥石结构会因脱水而降低强度。有学者用水泥、水玻璃作复合型煤粘结剂,型煤的冷热强度高,灰熔点较低。近年来,有些粘结剂应用水泥生成原理,利用煤中矿物质,而不是直接使用水泥。

日本研究者用褐煤与 7% 水泥混合,70℃ 时加热两小时,室温放置两天,型煤的强度可达 65kg,把煤粉、焦粉和 $\leq 3\%$ 的水泥混合,成球在热空气干燥下可生产燃料型煤,焦炭与煤粉的混合物与 10% 的石灰、0.6% 的水泥混合制燃料型煤。

(四) 水玻璃

一种有效的水溶性无机粘结剂,有较好的耐热性。用比重 1.24 的水玻璃 7~12% 与煤粉混合,制得的型煤具有一定的强度。

(五) NaCl

作耐寒煤球的粘结剂。美国能源部研究结果表明,用 NaCl 作粘结剂时成本低,制得的煤球物理性能类似于自然煤球。Delta 煤炭销售公司也得到同样的结果。

三、型煤防水剂

解决型煤的防水通常有两个办法:

(1) 型煤原料中加入防水剂,然后压制成型。

(2) 在型煤表面浸涂或喷涂一层能形成防水膜的物质。

这种方法突出的优点是所需防水剂数量少,可降低成本。型煤防水剂多是有机高分子物质,是提高型煤性能和影响型煤价格的关键因素。

国外用聚乙烯醇、酚醛树脂等高分子化合物及含上述高分子化合物的废液作型煤粘结剂以提高型煤的防水性。美、德研究者用添加 CMC、树脂类化合物来增加淀粉的防水性。苏德采用热处理提高纸浆废液型煤的防水性能。苏联用腐植酸钠和皂化粘土将煤在 350℃ 的高温下混合以提高型煤的防水性。苏联将型煤放入含 Al、Fe、Ca、Mg 金属盐的溶液中浸泡,再放入腐植酸盐溶液中浸透,随后干燥的方法来提高型煤的防水性。

四、有机—无机复合粘结剂及应用实例

目前,对于型煤粘结剂的研究多集中在这一类,它集中了有机粘结剂和无机粘结剂的优点,弥补了各自的不足,发挥了综合效果,从而使粘结剂具有多效性。在此介绍一种复合粘结剂制备型煤的实例。

对稻草在常压、低温下进行处理。研究了不同的石灰加入量和加热时间对粘结剂的影响。处理条件的影响主要是通过所成型煤的性能来评价的。稻草粘结剂再与膨润土、焦油或聚丙烯酰胺混合制备复合粘结剂。型煤制备的工艺流程图见图 1-4-1。

煤粉 + 粘结剂 → 混合与混捏 → 成型 → 干燥 → 产品

图 1-4-1 型煤制备流程示意图

用石灰处理稻草时,能起到软化组织的作用,处理后的稻草失去了弹性;由于石灰碱性低,不能除去木质素,因此,未分解的纤维物质仍有很高的强度。用石灰处理稻草的固体部分 5% 和液体部分 18% 分别作粘结剂与煤粉成型,型煤强度为 228N/cm² 和 134 N/cm²。与煤粉的无粘结剂型煤抗压强度 122N/cm² 比较,石灰处理稻草的液体部分粘性很小,用测纸浆黑液粘度的方法测试其粘度为 2.0 厘泊。可见,在型煤中起牵连作用的未分解的纤维物质是粘结剂中起主要作用的组分。

石灰处理稻草后的稻草纤维素的分解较少,也就是说稻草粘结剂液体部分中经纤维素分解所得的醣类物质较少,固体部分的纤维素强度经石灰处理后损失较小,有利于保证其在粉煤成型中剪切变形所起的粘结作用。

(一) 粘结剂添加量对型煤性能的影响

型煤粘结剂添加量的多少直接影响型煤的质量和成本。从实验结果看(图 1-4-2) 随粘结剂用量的增加,型煤强度增加;当粘结剂加入量达 20% 时,型煤强度增加幅度减少。

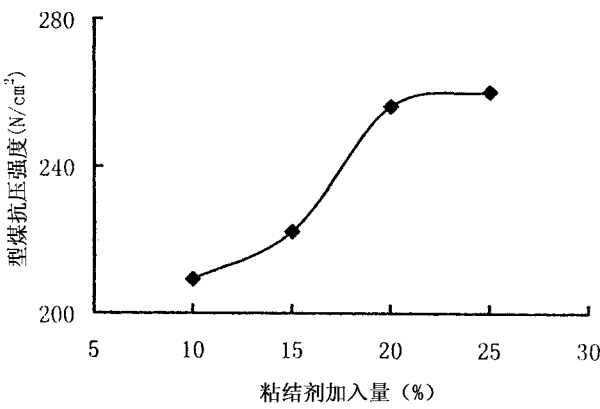


图 1-4-2 粘结剂添加量对型煤强度的影响

(二)复合粘结剂对型煤性能的影响

在稻草粘结剂中添加膨润土、煤焦油或聚丙烯酰胺所得复合粘结剂制得的型煤的性能见表 1-4-1。

表 1-4-1 用复合粘结剂所得型煤强度性能

配方	抗压强度/ $\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$			跌落强度	热稳定性	耐磨强度	Mad%	Aad%	$V_{\text{daf}}\%$
	A ₁	A ₂	A ₃	> 13mm/%	> 13mm/%	> 13mm/%			
C + L	287	0	—	93.2	45.1	74.2	15.07	36.34	47.44
C + L + Tar3%	366	20	272		89	89	11.54	32.15	46.42
C + L + H0.1%	217	12	201		75.2	80.7	13.59	33.53	44.81
C + L + T3% + B1%	331			93.4	93.8	80			
C + L + T13% + R2%	386			96.2	98	84.4			
C + L + T3% + B3%	409	8	185	97.7	98	87.6	12.87	34.8	45.56
C + T3% + B1%	185			92.8	61.6	94.4			

(1) A₁ :烘干型煤强度 ;A₂ :型煤水浸 2h 的强度 ;A₃ :型煤复干强度 (2) C :煤 ,粒度 < 3mm ,煤和粘结剂的混合物中占 80% ;L :石灰处理后的稻草 ,湿态 ,煤和粘结剂的混合物中占 20% ;Tar 或 T :煤焦油 , $Q_{\text{b,ad}} = 36.84\text{MJ/kg}$;B :膨润土 ;H :聚丙烯酰胺

由表 1-4-1 可得 ,膨润土的加入有利于粘结剂强度的提高 ,随膨润土添加量的增加 ,型煤强度提高幅度增加 ,这与膨润土本身的良好粘结能力有关。在稻草粘结剂中添加 3% 的煤焦油或 0.1% 的聚丙烯酰胺所得的型煤防水。这是因为焦油本身是很好的防水剂 ,而聚丙烯酰胺是两性物质 ,其亲水基团与煤和稻草粘结剂中的亲水基团作用 ,憎水基团与煤中的疏水基作用 ,不仅可增加型煤的强度 ,还可使型煤防水。加聚丙烯酰胺的复合粘结剂所得型煤浸泡在水中后 ,型煤会发生膨胀 ,但能保持手压不散 ,烘干后型煤仍

可恢复原强度。

不同的生物质经石灰处理后所得粘结剂的性能不同。稻草经石灰处理后,只是去除了弹性,稻草组分的分解较小,故认为主要是固体纤维物质起粘结作用。当石灰浓度达 6.7% 时,稻草粘结剂所得型煤的抗压强度可达 $244\text{N}/\text{cm}^2$ 。

稻草粘结剂添加膨润土、煤焦油或聚丙烯酰胺所得的复合粘结剂具有防水性能,是一种有前途的粘结剂。

第四节 型煤固硫剂

型煤是一种洁净能源,通过对原煤进行加工成型,并借助于固硫剂及固硫添加剂的固硫作用,减少燃煤过程中的 SO_2 的排放量,达到控制污染,减少酸雨的目的。燃烧过程固硫的成本低于烟气脱硫,钙系固硫剂(如石灰石 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO)具有一定的固硫作用,但由于锅炉的温度高,固硫剂产物 CaSO_4 在锅炉中分解致使 CaO 的脱硫效率极低。为了提高固硫效率,有必要加强高温燃烧条件下固硫效果的理论研究,研究高温下气固表面反应过程,催化反应机理,提高 CaSO_4 分解温度的催化固硫理论,开发新型高效价廉固硫催化剂等,提高固硫效率。

一、煤燃烧时硫的释放过程

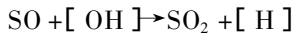
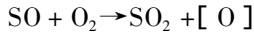
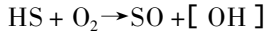
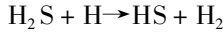
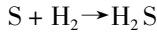
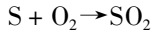
研究煤燃烧过程中硫分的析出过程和规律对掌握 SO_2 在煤燃烧设备中的分布规律,研究煤燃烧中高效的、完善的脱硫方法,从而降低煤燃烧过程中 SO_2 的排放量都有重要的意义。

煤中硫的存在形态对煤燃烧时硫分的析出特性有很大影响。按硫的化学组成通常可分为有机硫和无机硫。有机硫构成煤分子的一部分,在煤中均匀分布,其含量随产地而异。它的主要形式为噻吩(硫茂)约占有机硫的 60%,其余的有机硫形式有硫醇类、硫醚类、硫蒽类和硫醌类等。无机硫主要存在形式是黄铁矿硫,它在煤中通常呈独立弥散分布,此外煤中还存在着一定量的硫酸盐硫、白铁矿、闪锌矿、黄铜矿及元素硫。

煤在燃烧时,煤粒表面温度首先升高,开始析出挥发分,在此过程中,各种不同形态的硫也相继析出。由于煤中硫分程,煤阶、含硫量、加热速率、实际热解温度、时间及硫分的析出速率与析出量均有密切关系。根据煤中硫化物键能的大小,可以推知不同类型的

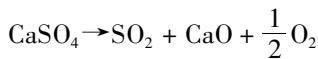
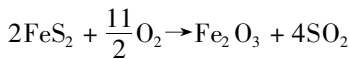
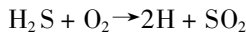
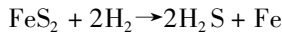
硫化物的分解温度,如脂肪硫的分解温度为 300 ~ 320℃,黄铁矿硫为 400 ~ 450℃,噻吩硫为 480 ~ 500℃,硫酸盐硫在 1100℃ 以上。

一般来说,当煤粒处于低温时,有机硫形成 SO_2 步骤为:



在挥发分析出、着火和燃烧过程中, SO_2 的多少取决于有机硫成分的多少。

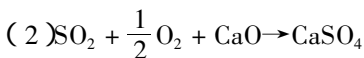
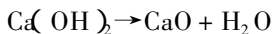
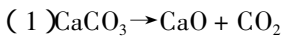
随着煤粒在炉内停留时间的增加,煤粒迅速燃烧,煤中有机硫的析出及氧化反应进一步完成,而煤中的无机硫(以黄铁矿为主)也开始分解(1000℃ 以下),并与氧气发生反应生成 SO_2 :



无机硫分解需要在高温下才能进行完全,所以硫的析出速率和析出量不仅与炉温有关,还取决于炉内停留时间和氧速率和析出量不仅与炉温有关,还取决于炉内停留时间和氧气浓度。无机硫较难分解,有机硫的析出速率高于无机硫的析出速率。

二、燃烧过程脱硫机理和影响因素

钙系固硫剂有一定的固硫作用,在型煤燃烧过程中这一脱硫过程的反应式如下:

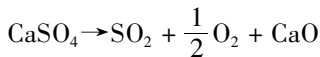


通过热力学计算,这一固硫反应的最佳温度区间为 750 ~ 1000℃。反应动力学研究表明,该固硫反应速率主要由三个过程控制:

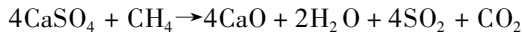
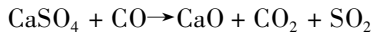
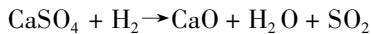
(1) 通过颗粒间孔径的扩散;

- (2) 通过产物层的扩散；
- (3) 在颗粒表面进行的化学反应。

硫酸盐的形成反应不仅在 CaO 颗粒表面进行,而且通过石灰石分解逸出 CO_2 时形成的缝隙向内孔扩散,从而与孔周围的氧化钙反应。只是由于处于外层的氧化钙反应后形成 CaSO_4 的分子变大,将缝隙堵塞, SO_2 气体不再继续向内部扩散,因而整个吸收反应速率主要由扩散反应控制,由于扩散受阻,形成表层浓度饱和,使 CaO 内核不能充分与 SO_2 反应,从而使 CaO 利用率不高。因此,希望通过某些手段减少扩散阻力,使整个吸收反应由化学反应速率来控制。实验研究表明,固硫剂的比表面是影响 SO_2 吸收的主要因素,吸附比表面越大,吸收反应速度就越快,两者呈线性关系。1400℃,但当温度高于 CaSO_4 的熔点时, CaSO_4 会发生分解而重新放出 SO_2 ,反应式如下:



此外,型煤在燃烧过程中产生的一些还原性气体,如 CO 、 H_2 、 CH_4 等在高温下也可使 CaSO_4 分解:



所以,实际上固硫达不到要求,固硫率较低。除上述原因外,在高温下 CaO 发生相变,反应比表面积降低。虽然锅炉燃烧温度远远超过了 CaSO_4 的分解温度,实际上也有一定的固硫率,这主要有以下几个原因:

- (1) 玻璃态物质的形成,封闭了 SO_2 的逸出;
- (2) 形成某种高分解温度的复合盐;
- (3) 某种新的更稳定盐的形成。

三、型煤固硫添加剂及应用实例

在高温下,钙系列固硫剂产物 CaSO_4 易分解致使 CaO 的脱硫效率降低,许多学者在用钙系固硫剂时,添加少量的 Na 、 Cr 、 Sr 等元素以控制固硫产物在高温下的分解,达到固硫的目的。

(1) Na : 在吸收剂中加入少量的 Na (摩尔比 $\text{Ca}/\text{Na} = 15$),脱硫率可大大提高,且在 1450K ~ 1700K 条件下固硫率相差无几。随着添加 Na 数量的增加,脱硫率也随之增加,几乎呈线性关系。有观点认为,固硫率的提高是由于 Na 生成了 Na_2SO_4 ,但实际上,即使

添加的 Na 全部生成 Na_2SO_4 而一点也不分解 ,其脱硫率也达不到实际提高的幅度。因此 ,一些研究者认为 ,在吸收剂表面的 Na 改变了吸收剂的形态。由于 Na 的存在 ,颗粒表面将形成更多、更大的缝隙 ,使得 SO_2 能进入吸附剂内部与 CaO 反应。

(2) Cr : Cr 对脱硫有促进作用 ,在炉内燃烧条件下(1700K) ,固硫剂中加入少量 Cr 以后(摩尔比 $\text{Ca}/\text{Cr} = 15$) ,固硫率提高很快。研究表明在炉内高温区和低温区 ,脱硫效果是相同的 ,这表明 , Cr 的促进作用抵消了吸收剂烧结等不利影响。随着 Cr 元素浓度不断增加 ,脱硫率也随之增加 ,但增长的幅度是逐渐下降的 ,当达到一定量时 ,脱硫率不再提高。对 Cr 固硫灰渣的分析结果表明 ,其中含有 CaSO_4 、 CaCrO_4 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 ,这说明 Cr 的加入并不是直接生成 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 但由于 Cr 因其毒性不能用作添加剂。

(3) Sr :肖佩林研究表明 ,在钙系化合物中加了少量 Sr 的化合物作为固硫添加剂 ,由于形成了更稳定的含硫化合物 ,从而使在温度 1250℃ 条件下仍可达到很高的固硫率。图 1-4-3 为三种样品在燃烧过程中 ,硫化物氧化为 SO_2 并随烟气排出的释放规律。三种样品分别为 ① 为原煤 ② 为原煤加 8% CaO ③ 为原煤加 8% CaO 后 ,再加 0.2% SrCO_3 。

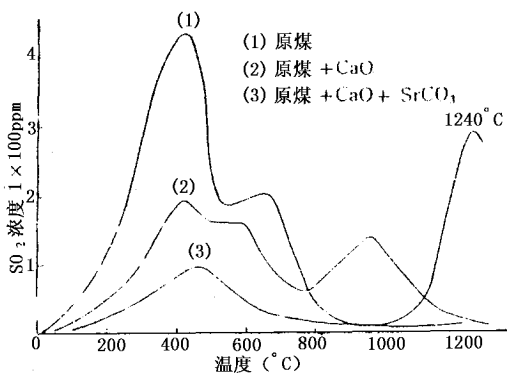


图 1-4-3 三种煤样的 SO_2 释放规律

从图中可以看出 ,煤在燃烧时 ,随温度的升高 , SO_2 开始放出 ,到 400℃ 达到极值 ,这是有机硫的氧化过程 ;此峰过后 ,在 550 ~ 800℃ 之间 ,有一个小峰 ,此为无机硫的氧化过程 ;850℃ 之后 ,虽然燃烧仍然在进行 ,燃烧温度越来越高 ,但基本上没有 SO_2 放出 ,只是简单的燃烧过程。两个峰的大小形状不同 ,是由于煤中有机硫和无机硫的组成比例不同。燃烧温度超过 900℃ , CaSO_4 开始分解 ,固硫率明显下降。图中表明 ,加入 CaO 作固硫剂 , SO_2 在低温区的释放显著减少 ,从 900℃ 以后 , CaSO_4 分解加剧 ;在含有添加剂 Sr 盐的煤样 ,低温区 SO_2 释放的更少 ,而在高温区 CaSO_4 分解温度更进一步后延 ,从而说明 Sr 盐提高了 CaSO_4 的稳定度。

图 1-4-4 为加入 SrCO_3 固硫体系(样品(3))燃烧后灰渣的 X-衍射图,表明其主要晶相为 CaSO_4 , SrSO_4 及 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$,说明灰渣中形成了更稳定的 SrSO_4 相及 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 相,从而提高了固硫率。实验表明,以生石灰作固硫剂($\text{Ca}/\text{S}=2$),用无烟型煤在锅炉中试烧,比不加 SrCO_3 固硫添加剂与添加 SrCO_3 固硫添加剂的实际效果,固硫率由 57% 提高到 70%,可见添加 SrCO_3 固硫添加剂的固硫效果是非常明显的。

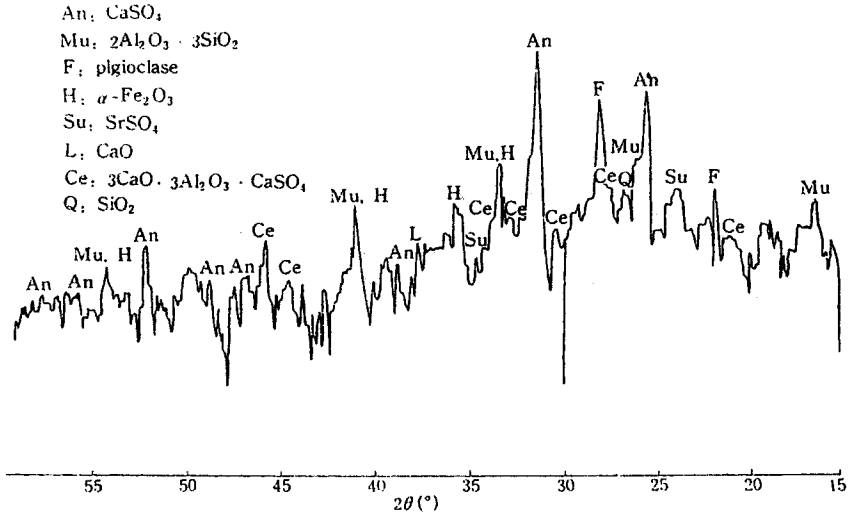


图 1-4-4 SrCO_3 固硫体系燃烧后灰渣的 X-衍射图

第五节 型煤技术最新发展动态

国外型煤技术将向无粘结剂高压成型和无烟燃料型煤、烧烤型煤、野炊型煤方向发展。美国野炊型煤有着广阔的应用前景,东北亚地区将更重视无粘结剂高压成型技术的发展。

我国需型煤技术的用户主要有两类,一类是煤炭生产厂,其需要解决大量粉煤的积压和块煤的紧缺;另一类是煤炭的长期用户,造气厂是受经济规律支配,为块煤和粉煤的差价所吸引,锅炉厂则是受国家政策所限制,可持续发展所需。因此,型煤的发展主要有以下两个方向:

1. 开发通用型复合型煤粘结剂及其型煤生产技术

现有的型煤粘结剂受资源、价格和地域的限制,不利于推广。所以研制低无机粘结剂加入量、高活性的通用、价廉易得的新型型煤粘结剂是一个主导方向,这类粘结剂应使所生产的型煤能抗雨淋、水浸,并能经得起长途运输的考验。

2. 完善地域性型煤技术

目前和将来一段时间内,就地取材,生产优质高效型煤是一个重要方向。由于用户直接生产型煤,所以粘结剂的要求可适当降低。

从型煤的发展来看,我国的国情决定了粉煤成型要走一条与国外不同的工艺路线。型煤的研究目前急需加强基础领域的研究,包括研究不同的成型工艺,煤的基本性质和工艺条件对型煤质量的影响,粘结剂的作用机理,制定统一的型煤产品质量指标、参数的测试方法标准以及与工艺配套的设备的开发研究,这是使型煤技术取得突破性进展的关键所在。

第五章 煤的自燃与阻燃剂

煤在堆放、运输和干燥过程中由于氧化而释放的热量如不能及时排放,而不断积累起来,则煤堆温度就会升高。温度的升高又促使氧化反应更激烈地进行,放出更多的热量。当温度达到煤的着火点时就会燃烧。这种由于煤的低温氧化、自热而引起的燃烧称为自燃。另外,易燃煤层在适当的条件下,由于氧化也存在煤的自燃。

煤炭自燃是煤炭生产中的重大自然灾害之一,不仅造成了资源的浪费,而且造成环境污染。从17世纪开始,人们就对煤炭自燃问题进行了探讨。矸石山自燃也是煤矿的一个普遍问题,它不仅对环境产生严重影响,而且还对其附近居民的健康及安全构成威胁。由于煤矸石的自燃也是煤矸石中可燃物的燃烧,其机理与煤的自燃具有相似性,但煤矸石中的无机矿物成分比煤中的要高得多,有些矿物,如黄铁矿等的低温氧化产生热量也能引发矸石自燃。本章从煤及煤中矿物的表面反应出发,探讨煤的自燃机理,并对阻燃机理及阻燃剂的开发作一介绍。

第一节 煤的氧化与自燃机理

煤的结构和组成在第一章作了具体介绍。无论是褐煤或无烟煤,它们的结构单元都是由多芳香环组成,不同的是褐煤的结构单元中芳香环的缩聚程度小,同时芳香环上有较多的侧链,无烟煤的结构单元中的芳香环多一些,侧链少一些,碳的百分含量高。氢是煤中第二重要元素,它是煤的结构单元多芳香环及其侧链上的组成元素。侧链上的炔

基、羧基、醛基等都有氢的参与。煤结构单元侧链上以及一些官能团中常含有氧,低变质程度的煤,氧含量高。煤中还含有少量的氮、硫等元素。煤的自燃与煤质和煤岩组成有很大关系,各种煤中以年青的褐煤最易自燃;在一般情况下,各显微组分的氧化活性的顺序为:镜质组>壳质组>惰质组。

对煤自燃的影响因素很多,首先是煤本身的内在特性,如煤化程度、水分、空隙率、比表面积、矿物质含量与组成、硬度、导热性等;其次是外部条件,如气候(温度与湿度)、风速、煤的堆积密度等。在此,从煤及煤中矿物的表面反应出发,探讨煤的自燃机理。

一、煤的氧化与风化

煤的燃烧需要氧气和一定的热量。关于煤炭自燃原因是世界各主要产煤国共同关心的问题,科研工作者进行了大量的研究和探索,提出了不少假说,主要有黄铁矿作用学说、细菌作用学说、酚基作用学说以及煤氧复合作用学说。随着科技的进步,发现虽然在高变质程度富含黄铁矿的煤会发生自燃,但完全不含黄铁矿的煤也会自燃;煤即使在真空中让细菌充分死亡的条件下,其自燃倾向也未降低,这说明黄铁矿作用学说和细菌作用学说都是不全面的。酚基作用学说认为,煤中不饱和的化合物与空气中的氧作用,是引起煤炭自燃的主要原因。有人认为酚基作用学说实际上是煤氧复合学说,或者是煤氧复合学说的补充。所以,目前大多数学者赞同煤氧复合学说。

采山的煤或井下煤暴露于空气中,则除无烟煤外所有的煤,除惰质组外几乎所有的煤岩组分,都对氧特别敏感。空气对煤氧化的最初阶段的特征是氧在煤表面上物理吸附和化学吸附。一般认为,煤炭低温吸氧过程有以下三种途径:

(1)空气中的氧在范德华力的作用下吸附在煤的表面,在物理吸附时能放出与气体凝聚热相当的热量(即物理吸附热)。物理吸附是可逆的。

(2)空气中的氧分子与煤表面通过化学作用而形成的吸附。在吸附过程中,发生电子转移或公有、原子重排,以及化学键的断裂与形成过程,包括形成表面络合物。其吸附时放出的热量相当于化学反应热,比物理吸附热大的多。化学吸附是不可逆的。氧气在煤表面发生化学吸附,并随之形成酸性官能团,如酚—OH, —COOH 和 CO。如有水存在或因煤的氧化除氢反应(即 $-\text{CH}_2- \rightarrow \text{CO}- + \text{H}_2\text{O}$)而产生水,则同时还会有过氧化物、配合物等形式。后者浓度积累到一定值,且又达到一定温度时,氧化作用将自动加速,如果连锁反应不断进行,放出的热量不能及时排出,一旦达到煤的着火点温度就会引起自燃。但如果水分含量大于 12% 时,由于水分的大量蒸发带走了热量,自燃趋势降低。

(3)空气中的氧分子与煤发生化学反应,并生成一定的氧化产物。在低温氧化过程

中形成的氧化产物主要是 CO ,这种化学反应是放热反应。

煤炭低温吸附氧的过程这三种途径是同时进行的。在常温下($20 \sim 30^\circ\text{C}$) ,煤的化学吸附速度和化学反应速度较慢 ,这时煤的吸氧量主要是物理吸附氧量 ,随着温度的升高 ,其化学吸附和化学反应速度加快 ,这时煤的吸氧量中化学吸附和化学反应耗氧量所占的比重增加。煤化学研究表明 ,煤的氧化途径是先形成酚类 ,进而形成醌类和酸酐 ,最后形成羧酸。

含有水分的煤堆以及地表附近的煤层在有水存在下受空气中氧的长时间氧化和水解作用 ,性质发生很大的变化 ,成为风化煤。风化煤与原煤相比 ,煤中 C 、 H 含量下降 , O 含量上升 ,含氧酸性官能团增加 ,风化煤中含有再生腐植酸 ,发热量降低 ,着火点下降等。

二、煤的氧化自燃过程分析

煤氧化自燃过程可划分为三个时期 :潜伏期、自热期和燃烧期 ,如图 1-5-1 所示。各时期的氧化自燃发展规律、特征如下 :

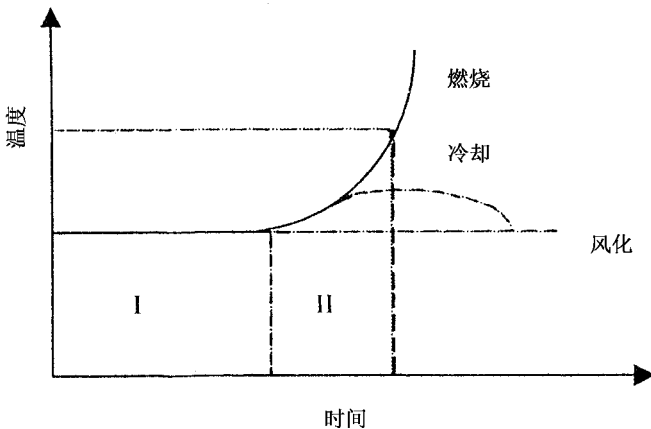


图 1-5-1 煤炭自燃过程

I —潜伏期 ;II —自热期

(一) 潜伏期

煤温在常温至 60°C ,煤样与空气接触后 ,吸附氧而生成不稳定的氧化物 ,如羧基($-\text{COOH}$)与羟基($-\text{OH}$) ,此时 ,煤的氧化过程平稳而缓慢 ,氧化放热量很少 ,有微量的 CO 释放出。

(二) 自热期

经过潜伏期后 ,煤温从 60°C 逐渐上升至 80°C ,煤的氧化速度加快 ,水分开始蒸发 ,煤

中不稳定的氧化物开始分解成水以及释放出 CO、CO₂ 气体。氧化产生的热量使煤温继续升高 ,达到自热的临界约为 80℃ ,这一阶段称为煤的自热前期。该阶段耗氧量有明显增加 ,CO 的发生量也随温度上升而逐渐增加。

当煤温超过自热的临界温度 80℃后 ,煤的氧化进程加快。随着煤温的升高 ,开始出现煤的干馏 ,生成碳氢化合物、氢以及 CO 等可燃气体。当环境条件能继续维持煤氧化自热的进行 ,则可能使煤温上升到煤的着火点(表 1 - 5 - 1 为各煤种的燃点的范围)而导致自燃。这一阶段称为煤的自热后期。另一种可能的发展是由于外界条件的变化不可能聚热 ,使煤体温度降下来 ,或者空气中氧含量降低 ,氧化过程逐渐停止 ,煤不会发展到自燃阶段 ,而进入风化状态。

表 1 - 5 - 1 不同变质程度煤的燃点(℃)

褐煤	长焰煤	气煤	肥煤	焦煤	瘦贫煤	无烟煤
260 ~ 290	290 ~ 300	330 ~ 340	340 ~ 350	360 ~ 370	370 ~ 380	400 左右

(三)燃烧期

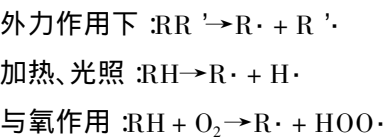
当煤温达到自燃温度时 ,煤氧化自燃进入燃烧期 ,此时煤开始深度热分解反应 ,从煤中释放出烃类气体、CO、CO₂ 等 ,既有脱附、氧化分解气体 ,也有热分解气体 ,煤中的结晶水开始解析。

三、煤的自燃机理探讨

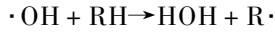
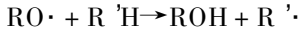
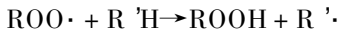
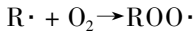
(一)煤的自由基链式反应过程

在前面讨论了煤炭低温吸氧过程 ,我们知道煤在破碎过程中及氧气在煤表面发生化学吸附的过程均会产生大量的自由基 ,特别是煤表面含有侧链和官能团的自由基 ,与空气中的氧反应 ,生成过氧化物自由基 ,同时放出热量使具有储热条件的煤升温 ,并使过氧化物自由基与煤中氢化芳核 (含氢环)进一步反应 ,生成氢化过氧化物 ;氢化过氧化物根据其结构不同 ,遇热进一步分解 ,生成 CO、CO₂、甲醇、甲醛等气体 ,同时产生新的自由基 ,反应过程如下 :

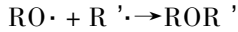
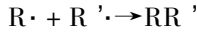
1. 链的引发



2. 链的增长

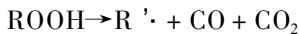


3. 链的终止



新的自由基再与吸附氧反应,如此连续反应,自由基不断产生与结合。如自由基产生的速率大于结合速率,自由基浓度增加,反应继续进行,进行循环氧化,放出的热量在合适的蓄热条件下,使煤温上升,直至燃烧;如果自由基产生的速率小于结合速率,则自由基浓度减少,不会发生自燃。

这里需要说明的是,在遇热的条件下,也发生下列反应:



放出 CO 和 CO₂ 气体。

(二) 煤与氧相互作用的热量分析

根据前面的分析,煤的低温吸氧过程有物理吸附、化学吸附和化学反应三种途径。则煤与氧相互作用的热量可分为物理吸附热、化学吸附热和化学反应热。

物理吸附热与氧气的液化热相当,而氧气的液化热为 3.41 kJ/mol,因此:

$$Q_{wx} = 3.41 q_{wx} \quad (1-5-1)$$

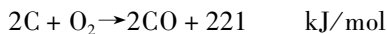
式中: Q_{wx} 为每克煤的物理吸附热,单位为 kJ/mol; q_{wx} 为每克煤的物理吸氧量,单位为 mol/g。

根据煤炭自燃的煤氧复合学说,煤与氧发生化学吸附,必然形成 C—O 键,该化学键的键能为 350 kJ/mol,因此:

$$Q_{hx} = 350 q_{hx} \quad (1-5-2)$$

式中: Q_{hx} 为每克煤的化学吸附热,单位为 kJ/mol; q_{hx} 为每克煤的化学吸氧量,单位为 mol/g。

煤与氧在低温时发生化学反应的主要产物是 CO,反应式如下:



因此,每克煤的化学反应热(Q_{hf}) kJ/g 为:

$$Q_{hf} = 221 q_{hf} \quad (1-5-3)$$

式中： q_{hf} 为每克煤单位时间内的化学反应耗氧量， $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{min})$ ； t 为反应时间， min 。需要特别指出的是，化学反应热是时间的函数，随着时间的增加，化学反应热增长很快。则煤与氧相互作用产生的总热量为：

$$Q = Q_{\text{wx}} + Q_{\text{hx}} + Q_{\text{hf}} \quad (1-5-4)$$

将(1-5-1)~(1-5-3)式代入得：

$$Q = 3.41 q_{\text{wx}} + 350 q_{\text{hx}} + 221 q_{\text{hf}} t \quad (1-5-5)$$

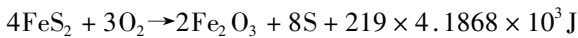
从上式可以看出，物理吸附热相对较小，而化学吸附热和化学反应热较大。当煤与氧相互作用产生的热量大于系统散失的热量，煤温就会上升，最终导致煤的自燃。

(三) 矿物质的放热反应

当然，以上是以低温时煤与氧的相互作用产生的热量来讨论煤的自燃，实际中对煤自燃所需的热量贡献还有其它形式，如含有硫铁矿（主要是黄铁矿）较多的煤种，或者是矽石山（内含较多的硫铁矿）的自燃，则硫化矿物在低温下氧化也能产生热量，一方面，产生的热量以煤堆或矽石山内部温度的升高有贡献，当局部温度达到煤的燃点，则引起煤的自燃；另一方面，局部达到黄铁矿的燃点（约 280°C ）时，黄铁矿也会发生燃烧，然后引起周围含碳物质的燃烧，并逐步扩大，形成大面积的燃烧。

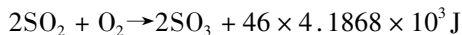
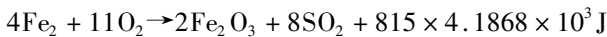
黄铁矿在低温下的氧化过程如下：

1. 在供氧不足的条件下

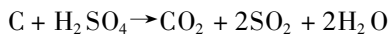
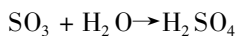


反应放出热量，同时析出硫磺晶体。

2. 在供氧充足的条件下



SO_3 遇水生成硫酸液体，又能与煤中的有机质发生反应：



上述两个反应也是放热反应。

综上所述，关于煤自燃所需的热量贡献是多种形式的综合结果。一般认为是氧与煤低温吸附相互作用产生的热量为主，但也要考虑到其它因素的影响，特别对含有一定煤质成分的矽石山自燃的分析要充分考虑到无机矿物的氧化放热反应。当然，还有其它因素对煤的自燃所需的热量有贡献，如干燥煤在润湿时也释放出热量，因而使煤的氧化作用发生加速。研究表明，润湿热可高达 $85 \sim 105 \text{ J/g}$ ，可使煤温升高 $25 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

第二节 阻燃机理及阻燃剂

由于煤的自然燃需要一定的条件才能实现 ,这就是一定高的温度和空气(氧气)。所以将煤隔绝空气 ,或通过某种方法使煤堆内部的温度达不到燃点来达到阻止煤的自然燃均是可行的方法。关于阻燃技术和阻燃剂的开发与应用已取得了一定的成就 ,方法也比较多 ,如黄泥灌浆、喷洒灌注阻燃剂和向易自然燃空间注入惰性气体(CO_2 、 N_2)等方法。在此 ,结合煤的自然燃机理对几种阻燃机理进行分析。

一、黄泥灌浆

黄泥灌浆就其阻燃机理来说 ,主要是隔绝空气 ,阻止煤炭氧化和吸热升温 ,抑制氧化的发展。具体来说 ,就是针对煤吸附氧气发生自由基反应这一特点 ,将具有一定粘度、且覆盖和包裹能力强的泥浆灌注在煤堆中 ,隔绝煤表面自由基团与氧气的直接接触 ,破坏活性基团对氧气的吸附 ,从而阻止或大大延缓煤表面的活性基团与氧的吸附与反应 ,因此也就减少了吸附热和反应热的产生 ,使煤温的升温终止或升温速率大大减缓。同时 ,黄泥浆还能增加煤堆的充填密度 ,减少漏风供氧 ,从而降低反应速率和产热量。另外 ,黄泥浆液的吸热降温 ,可以中断或减缓自由基链式反应的循环进行。

根据阿累尼乌斯公式 ,化学反应速率 K 与温度 T 呈下列关系 :

$$K = K_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1-5-6)$$

式中 , K_0 为指前因子 ,又称频率因子 ,单位与 K 相同 ; E_a 为活化能 , J/mol ; R 为气体常数 $8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$; T 为反应温度 , K 。

从上式可见 ,当温度下降时 ,化学反应速率迅速减少。

因此 ,黄泥浆可迅速降低煤体表面的自身循环自由基氧化反应 ,较好地起到阻止煤氧化的目的 ,从而控制煤的自然燃。一般在黄泥浆中掺入 5% 左右的阻燃剂溶液会取得更好的阻燃效果。

另外 ,由于同样的原理 ,粉煤灰、废页岩、炉渣等灌浆也被认为是防灭火的有效方法。这些方法的广泛应用 ,是因为这些原料来源丰富、便宜。

二、惰性气体

惰性气体阻止煤的自然氧化机理很简单 ,就是充淡煤堆放空间的氧气浓度 ,当氧气

浓度下降到一定程度(一般小于 7%)时,煤体表面的循环氧化自由基链式反应就会终止,从而起到阻止煤炭自燃的目的。

三、阻燃剂

阻燃剂是提高可燃性物质难燃性的一种助剂。阻燃剂大多是元素周期表中的第Ⅴ、Ⅶ和Ⅲ族元素的化合物。如第Ⅴ族的氮、磷、砷、锑和铋的化合物;第Ⅶ的氯和溴化合物以及第Ⅲ族的硼、铝的化合物。此外硅、镁和钼的化合物也可作阻燃剂使用。其中最常用的和最重要的是磷、氯、溴、锑和铝的化合物,很多有效的阻燃剂配方都含有这些元素。

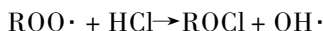
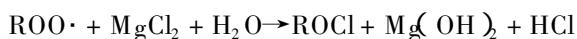
阻燃剂在煤炭方面的防灭火技术自 20 世纪 70 年代以来已经在我国开始应用,取得了较大发展,特别是近年来,出现了一些新型高效阻燃剂和凝胶改性阻燃剂。常见的有 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、水玻璃凝胶等,还有些是利用高聚物加特殊表面活性剂及少量助剂组成的阻燃剂,以及利用橡胶防老剂及其无机盐复合物作为阻燃剂,均对煤的自燃起到有效的阻燃作用。

对于阻燃剂的阻燃机理,人们研究的很多,根据阻燃剂的种类和作用方式,主要有:吸水盐类的液膜隔氧学说,提高反应物之间活化能的副催化学说,封煤间裂隙、减少漏风及副催化作用相结合的凝胶阻燃学说等。

(一)无机卤化物

从煤的自身循环氧化自由基链式反应过程来说,喷洒灌注阻燃剂后,阻燃剂的液膜隔氧降温作用不仅隔断了煤表面活性自由基与氧气的直接接触,破坏了活性自由基团对氧气的吸附氧化反应,而且降温的作用可以中断或减缓自由基链式反应的连续不断的循环进行。

阻燃剂阻止煤的自由基循环氧化链式反应的最主要的作用是:阻燃剂作为一种化学成分加入到煤的自由基链式反应过程中,反应生成一些稳定的链环,同时提高煤表面活性自由基与氧气之间进行化学反应的活化能,使煤表面活性自由基与氧气的反应放慢或受到抑制。以吸水性盐类(如 $MgCl_2$)作阻燃剂为例,其机理可用下列反应式表示:

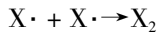
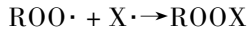
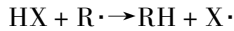
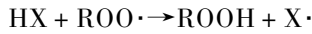


由于 $MgCl_2$ 中的氯原子与过氧化物自由基发生了上述反应,变成了稳定的链环,增加了煤分子结构的稳定性,提高了煤与氧化合的活化能,从而破坏了过氧化物自由基的进一步反应,降低了煤在低温下的氧化活性,起到了阻止煤的自燃。

(二)防老剂

杨运良利用橡胶防老剂(抗氧剂)为煤氧化的阻燃剂取得了较好的效果。这类防老

剂是仲芳胺类化合物,它们含有反应性的—NH—基团,能与聚合物争夺氧化反应中形成的过氧自由基,通过氢原子的转移,形成 RCOOH 和一个稳定的防老剂自由基 $>N\cdot$ (孤电子与芳香环形成 $p-\pi$ 共轭体系),该自由基又具有捕捉活性自由基的能力,使链式反应中断。以 HX 表示防老剂分子,其阻燃机理为:



研究还表明,在实际应用中防老剂和无机盐($MgCl_2$ 、 $CaCl_2$)组成的复合阻燃剂的阻燃效果比单独使用防老剂,或单独使用 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 要好,这可能是 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 有优良的吸湿保水的性能。

(三) 有机型高聚物与表面活性剂

有机型阻燃剂具有高效、易分散等特点。有日本的 KLN-20 型阻燃剂,马惊生等人开发的 BGO 阻燃剂等。BGO 有机型阻燃剂由高聚物加特殊的表面活性剂及少量助剂组成的水溶液复合阻燃剂。有效物含量为 4.5~5.4%。

该复合阻燃剂中的表面活性剂,既含有亲水基团,又含有疏水基团,一经与煤接触,疏水基团吸附在疏水性煤的表面,而亲水基团排斥向外,使煤粒获得亲水性,促使煤粒与防自燃乳液得以很快浸润且很快往煤层渗透。随着阻燃剂中的水分的蒸发,高聚物分子使煤粒互相粘聚,最后形成一定厚度、强度的固结层。在使用时,将阻燃剂喷洒到煤堆面,使煤粘聚成一固结层覆盖在煤上,起到阻缓空气中的氧气进入煤堆,达到防治煤炭自燃的目的。

对含丝炭较高的易燃神木煤进行了 BGO 阻燃剂的防自燃实验。由于煤炭自燃是由缓慢氧化到剧烈氧化的过程,选取能反映煤炭自燃发火倾向的气体 CO、 CO_2 和短链烃为指标气体。在 140℃ 条件下,加入 4.5% BGO 阻燃剂后(加入量为重量比,煤:阻燃剂 = 2:1),CO 的生成量为 0.02%,而未加阻燃剂的煤 CO 生成量为 0.2%。可见加入该阻燃剂后,CO 的生成量下降了 90%。 CO_2 和短链烃的生成量与 CO 有相似的变化情况。可见,该阻燃剂的加入,使煤的自然燃倾向减弱,抑制氧化的效果以低温时更为明显。

第六章 界面化学中的测试方法

在科学研究中,无论是在定性研究阶段,还是在定量研究阶段,实验方法是一个必须首先解决的问题。除了在科学研究中普遍采用的方法外,每门科学都有其独有的实验方法所构成的体系,正是这些独有的实验方法体系构成了一门科学与其他科学的主要区别。因此,在任何一门科学中,我们都必须重视实验方法的研究。

在本章中,我们讨论表面张力、接触角的测定。

第一节 表面张力的测定

表面张力是表面化学中一个重要的物理量,许多表面现象及计算都涉及到它。影响物质的表面张力的因素很多,主要有温度、压力和物质的化学组成。

经验和理论推导都表明,液体的表面张力随温度的升高而下降,表面张力的温度系数为负值。从本质上来说,物质的表面张力实际上是物质分子间相互作用力(主要是引力)的一种表现。因为温度升高时,物体膨胀,同时分子的热运动也加剧。这两个因素均会导致分子间的引力减弱。当温度达到临界温度时,分子间的凝聚力趋于零,物质的表面张力也应趋于零。实验结果证实了这一点。液体的表面张力与温度间有如下关系:

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/2} = k (T_c - T) \quad (1-6-1)$$

式中, M 为液体的分子摩尔质量, ρ 为液体在温度 T 时的密度, T_c 为液体的临界温度, k 为常数。对于非极性液体, k 可取为 $2.2 \times 10^{-4} \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1}$,而对于极性液体 k 值要小得多。

在一定的温度范围内 γ - T 呈直线关系。图 1-6-1 表示的是 CCl_4 的表面张力与温度间的关系。从图可以看出 γ - T 曲线几乎为一条直线。

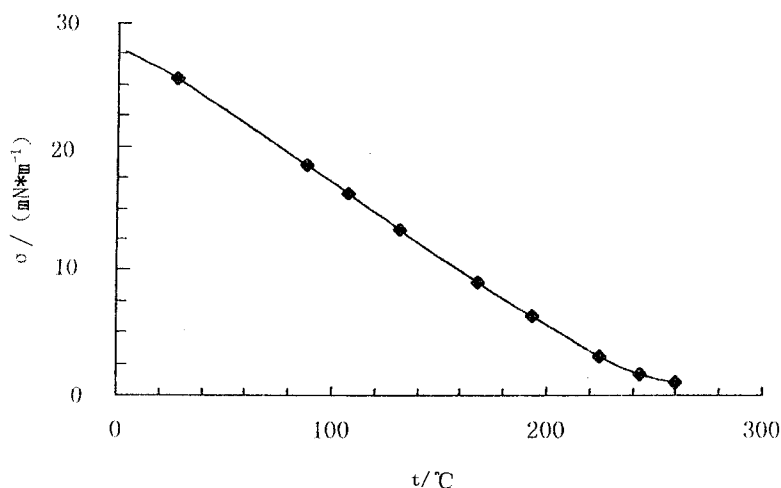


图 1-6-1 CCl_4 表面张力与温度之间的关系

对于封闭物系的可逆过程,体系的 Gibbs 自由焓便可表示为:

$$dG = -sdT + VdP + \gamma dA \quad (1-6-2)$$

在恒温条件下上式可变为:

$$dG = VdP + \gamma dA \quad (1-6-3)$$

因 G 是状态函数,则

$$\left[\frac{\partial \gamma}{\partial P} \right]_{T,A} = \left[\frac{\partial V}{\partial A} \right]_{T,P} \quad (1-6-4)$$

上式表明,在恒温和恒表面积时,压力对表面张力的影响等于在恒温恒压时相应数量的分子从体相移动到表面时体积的变化。由于体相的密度大于表面相的密度,所以

$\left[\frac{\partial V}{\partial A} \right]_{T,P}$ 必然是正的。这也就是说,增加压力会使表面张力增大。

以上所述的是针对物质及其蒸汽存在的情况下,压力增加所引起的表面张力的变化。但在实际过程中,引起压力增加的往往是其它气体(如惰性气体)。在这种情况下,气相的性质就会发生一些变化,液相表面就会吸附一些惰性气体,这会导致相应的体积变化 ΔV_a

$$\Delta V_a = - \Gamma \frac{RT}{P} \quad (1-6-5)$$

式中 Γ 为单位面积吸附气体的物质的量。因此单位面积中总体积的变化包含两相,即

$$\left[\frac{\partial \gamma}{\partial P} \right]_{T,A} = -\Gamma \frac{RT}{P} + \left[\frac{\partial V}{\partial A} \right]_{T,P} \quad (1-6-6)$$

由此可以看出,压力对表面张力的影响是相当复杂的。

表面张力的测试方法很多,可以分为两大类:静态法和动态法。

静态法是基于平衡的静止液面的测定。其测定是根据两种不同的基本原理:一种是杨-拉普拉斯方程——曲面两侧的压力差取决于其表面张力和曲率半径。因此,只要测得一定曲率半径下的压力差就可以求得表面张力。毛细管上升法和滴重法就是根据这个原理。另一原理是使它们形成液膜,并测定使液膜扩展到破裂位置所需的外力。环法和吊片法就是基于此原理。根据第一种原理的测试方法比较精确,而根据第二种原理的测试方法虽然精度不是太高,但是该类方法简便、快速。

当液体表面发生周期性扩张和收缩(振动)时,表面张力会起到促进或阻碍的作用,即使其恢复原状。这便是动态法的根据。通过测试这一振动的波长就可以确定液体的表面张力。动态法测得的表面张力往往不同于静态法测得的数据。尤其是在溶液中,由于它经常保持新鲜的表面,没有足够的时间使其达到吸附平衡。

一、毛细管上升法测定液体的表面张力

毛细管上升法是测定液体表面张力的一种非常简单而又非常准确的方法。

在液体的表面张力作用下,弯曲液面承受一定的附加压力。把毛细管插入能完全润湿其管壁的液体中($\theta = 0$),管中的液面呈凹液面状。若毛细管半径很小,弯月面近似为半球形,弯月面半径与毛细管半径相等。此时凹液面上方压力将大于凹液面下的压力,此压差 Δp 用 Laplace 公式可以表示为:

$$\Delta p = 2\gamma/r \quad (1-6-7)$$

式中: γ 是液体的表面张力, r 为所用毛细管的半径(也是凹液面曲率半径)。在此压差作用下毛细管中液面将上升一定高度才能达到平衡。显然,达到平衡时

$$\Delta p = 2\gamma/r = \Delta\rho gh$$

$\Delta\rho$ 是弯曲液面的密度差, g 为重力加速度。由上式可得

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta\rho ghr \quad (1-6-8)$$

这就是应用毛细管上升法测定液体表面张力的基本公式。

若液体不能完全润湿毛细管壁,即有一定接触角 θ ,则上式应变为:

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g h}{2 \cos \theta} \quad (1-6-9)$$

当精确测定时不能忽略弯月面部分的体积,需对液柱高度进行校正。假设弯月面部分的液体相当于高度 h' ,弯月面下液柱高为 h_0 ,则总液柱高度 h 为:

$$h = h_0 + h' \quad (1-6-10)$$

若毛细管很细(对于水,当 $r < 0.2\text{mm}$ 时, $h' = r/3$;若毛细管不太细,但仍 $< 1\text{mm}$ 时

$$h = h_0 + r/3 - 0.1288(r^2/h_0) + 0.1312(r^2/h_0^2) \quad (1-6-11)$$

应用毛细管上升法测定液体表面张力,最重要的是固-液接触角最好是 0° ,否则因接触角的滞后作用难以得到准确的结果。此外,毛细管要干净、均匀,否则操作起来很麻烦。

测定毛细上升高度,必须确定管外液面的参考位置。有时这一操作比较困难,此时可采用毛细高差法来解决。具体做法如下:

使用两根半径分别为 r_1 和 r_2 的毛细管插入液体中,显然此时有:

$$\gamma = \frac{1}{2} r_2 h_1 \rho g = \frac{1}{2} r_2 h_2 \rho g \quad (1-6-12)$$

变换后得到:

$$\gamma = \frac{(h_1 - h_2) \rho g r_1 r_2}{2(r_2 - r_1)} = \frac{\rho g r_1 r_2 \Delta h}{2 \Delta r} \quad (1-6-13)$$

式中 Δh 即为在二毛细管中液柱升高的高度差。

若将上述两根毛细管插入表面张力为 γ_0 的液体中,测出液柱高度差 Δh_0 ,再将二毛细管插入另一待测液体中,测出毛细管上升高度差 Δh ,则该液体的表面张力为:

$$\gamma = \frac{\rho \Delta h}{\rho_0 \Delta h_0} \gamma_0 \quad (1-6-14)$$

二、滴体积法

滴体积法是测定液体表面张力的一种方便而又精确的方法。此法的依据是:当液体在毛细管端头缓慢形成的液滴滴落时,液滴的大小(体积或重量)与液体表面张力有关。液滴重量 W 和表面张力间的关系如下:

$$W = mg = 2\pi r \gamma \quad (1-6-15)$$

式中 m ——液滴质量;

g ——重力加速度;

r ——毛细管半径,液体能润湿毛细管端平面时为管端外径,否则为管口内径。

在这里 ,公式的含义是认为液滴滴落时支持该液滴的力等于毛细管端周长与表面张力的乘积。但是 ,我们通过实验观察到 ,液滴在形成过程中会形成圆柱形细颈 ,进一步收缩就会在此处断开。因此在管端形成的液滴并不能全部滴落 ,而有一部分液体留在管端。液滴滴落时的高速摄影图如图 1 - 6 - 2 所示。此外 ,由于形成细颈时表面张力的作用方向与重另方向并不一致 ,而是具有一定的角度 ,这也使得表面张力所支持的液滴重量变小。因此 ,必须对上述公式的计算结果进行校正。即

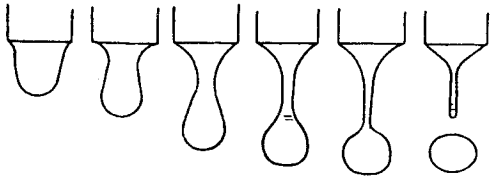


图 1 - 6 - 2 落滴的高速摄影

$$W = 2\pi r\gamma \cdot f$$

(1 - 6 - 16)

f 为校正系数。若令 $F = 2\pi f$,则

$$\gamma = \frac{V\rho g F}{r}$$

(1 - 6 - 17)

这里 , V 为一滴液体的体积。实验证实 ,校正系数 F 是 V/r^3 的函数。若测得液滴体积和毛细管半径 ,就可从下表中查出相应的校正系数 F 。

表 1 - 6 - 1 滴体积法测定液体表面张力之校正系数 F 数值

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
32.93	2212	15.05	0. 2333	8.15	0.2444	4.869	0. 2538
31.99	2216	14.83	2336	8.00	2447	4.820	2539
31.39	2218	14.51	2339	7.905	2449	4.747	2541
30.53	2222	14.30	2342	7.765	2453	4.700	2542
29.95	2225	13.99	2346	7.673	2455	4.630	2545
29.13	2229	13.79	2348	7.539	2458	4.584	2546
28.60	2231	13.50	2352	7.451	2460	4.516	2549
27.83	2236	13.31	2354	7.330	2464	4.471	2550

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
27.33	2238	13.03	2358	7.236	2466	4.406	2553
26.60	2242	12.84	2361	7.112	2469	4.363	2554
26.13	2244	12.58	2364	7.031	2471	4.299	2556
25.44	2248	12.40	2367	6.911	2474	4.257	2557
25.00	2250	12.15	2371	6.832	2476	4.196	2560
24.35	2254	11.98	2373	6.717	2480	4.156	2561
23.93	2257	11.74	2377	6.641	2482	4.096	2564
23.32	2261	11.58	2379	6.530	2485	4.057	2566
22.93	2263	11.35	2383	6.458	2487	4.000	2568
22.35	2267	11.20	2385	6.351	2490	3.961	2569
21.98	2270	10.97	2389	6.281	2492	3.906	2571
21.43	2274	10.83	2391	6.177	2495	3.869	2573
21.08	2276	10.62	2395	6.110	2497	3.805	2575
20.56	2280	10.48	2398	6.010	2500	3.779	2576
20.23	2283	10.27	2401	5.945	2502	3.727	2578
19.74	2287	10.14	2403	5.850	2505	3.692	2579
19.43	2290	9.95	2407	5.787	2507	3.641	2581
18.96	2294	9.82	2410	5.694	2510	3.608	2583
18.66	2296	9.63	2413	5.634	2512	3.559	2585
18.22	2300	9.51	2415	5.544	2515	3.526	2586
17.94	2303	9.33	2419	5.486	2517	3.478	2588
17.52	2307	9.21	2422	5.400	2519	3.447	2589
17.25	2309	9.04	2425	5.343	2521	3.400	2591

第一篇 配煤的基础知识

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
16.86	2313	8.93	2427	5.260	2524	3.370	2592
16.60	2316	8.77	2431	5.206	2526	3.325	2594
16.23	2320	8.66	2433	5.125	2529	3.295	2595
15.98	2323	8.50	2436	5.073	2530	3.252	2597
15.63	2326	8.40	2439	4.995	2533	3.223	2598
15.39	2329	8.25	2442	4.944	2535	3.180	2600
3.152	0.2601	1.953	0.2652	1.306	0.2613	0.7372	0.2523
3.111	2603	1.939	2652	1.024	2611	7311	2520
3.084	2604	1.917	2654	1.015	2609	7273	2518
3.044	2606	1.903	2654	1.009	2608	7214	2516
3.018	2607	1.882	2655	1.000	2606	7175	2514
2.979	2609	1.868	2655	0.994	2604	7116	2511
2.953	2611	1.847	2655	0.9852	2602	7080	2509
2.915	2612	1.834	2656	9793	2601	7020	2506
2.891	2613	1.813	2656	9706	2599	6986	2504
2.854	2615	1.800	2656	9648	2597	6931	2501
2.830	2616	1.781	2657	9564	2595	6894	2499
2.974	2618	1.768	2657	9507	2594	6842	2496
2.771	2619	1.758	2657	9423	2592	6803	2495
2.736	2621	1.749	2657	9368	2591	6750	2491
2.713	2622	1.705	2657	9286	2589	6714	2489
2.680	2623	1.687	2658	9232	2587	6662	2486
2.657	2624	1.534	2658	9151	2585	6627	2484

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
2.624	2626	1.519	2657	9098	2584	6575	2481
2.603	2627	1.457	2657	9019	2582	6541	2479
2.571	2628	1.443	2656	8967	2580	6488	2476
2.550	2629	1.433	2656	8890	2578	6457	2474
2.518	2631	1.418	2655	8839	2577	6401	2470
2.498	2632	1.395	2654	8763	2575	6374	2468
2.468	2633	1.380	2652	8713	2573	6336	2465
2.448	2634	1.372	2649	8638	2571	6292	2463
2.418	2635	1.349	2648	8589	2569	6244	2460
2.399	2636	1.327	2647	8516	2567	6212	2457
2.370	2637	1.305	2646	8468	2565	6165	2454
2.352	2638	1.284	2645	8395	2563	6133	2453
2.324	2639	1.255	2644	8349	2562	6086	2449
2.305	2640	1.243	2643	8275	2559	6055	2446
2.278	2641	1.223	2642	8232	2557	6016	2443
2.260	2642	1.216	2641	8163	2555	5979	2440
2.234	2643	1.204	2640	8117	2553	5934	2437
2.216	2644	1.180	2639	8056	2551	5904	2435
2.190	2645	1.177	2638	8005	2549	5864	2431
2.173	2645	1.167	2637	7940	2547	5831	2429
2.148	2646	1.148	2635	7894	2545	5787	2426
2.132	2647	1.130	2632	7836	2543	5440	2428
2.107	2648	1.113	2639	7786	2541	5120	2440

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
2.091	2648	1.096	2625	7720	2538	4552	2486
2.067	2649	1.079	2622	7679	2536	4064	2555
2.052	2649	1.072	2621	7611	2534	3644	2638
2.028	2650	1.062	2619	7575	2532	3280	2722
2.013	2651	1.056	2618	7513	2529	2963	2806
1.990	2652	1.046	2616	7472	2527	2685	2888
1.975	2652	1.040	2614	7412	2525	2441	2974

滴体积法也可用于界面张力的测定。用前述刻度滴管时 ,可将滴头插入油中(当其密度小于另一液体的) ,让另一种液体自管中滴下 ,纪录液滴体积 ,按下式计算界面张力

$$Y_{12} = \frac{V(\rho_2 - \rho_1)g}{r}F \tag{1-6-18}$$

Y_{12} 即表示界面张力。

滴体积法对于一般液体或溶液的表(界)面张力测定都能很好地适用 ,即使当液体对滴头不能完全润湿 ,只要接触角 $\theta > 90^\circ$ 也可使用 ,这是其优于其它一些方法(如环法、吊片法、毛细上升法等)之处。但此法不是完全平衡之法 ,故对表面张力有较长时间效应者(如大分子溶液) ,此法就不太合适。

三、环法

把一圆环平置于液面 ,测量将环拉离液面所需拉力的大小 ,由此计算出液体的表面张力。假设当环被拉向上时 ,环的重量 1394mg 与沿液体交界处的表面张力相等时 ,液体重量最大。再提升则液环断开 ,环脱离液面。设环拉起的液体呈圆筒形(图 1-6-3b) ,对环的附加拉力(即除去抵消环本身的重力部分) P 为 :

$$\begin{aligned} P &= mg = 2\pi R'\gamma + 2\pi(R' + 2r)\gamma \\ &= 4\pi(R' + r)\gamma = 4\pi R\gamma \end{aligned}$$

式中 , m 为拉起来的液体重量 , R' 为环的内半径 , r 为环丝的半径。

实际情况并非如此 ,上式还必须加以校正。于是有 :

$$\gamma = \frac{P}{4\pi R}F \tag{1-6-19}$$

通过大量实验,校正因子 F 与 R/r 值及 R^3/V 有关 (V 为圆环带起来的液体的体积, 可由 $P = mg = V\rho g$ 的关系求出, ρ 为液体的密度)。

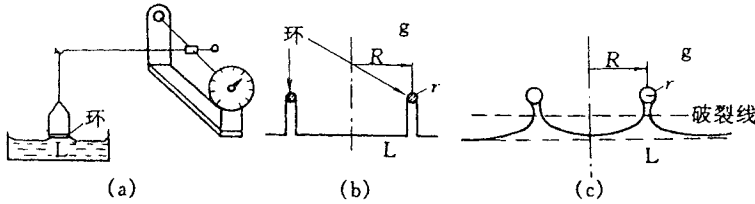


图 1-6-3 环法测表面张力

环法中直接测定的量是拉力 P 。各种能测量力的仪器皆可应用(如天平、弹簧丝、扭力丝),一般常用的仪器为扭力丝天平。一根金属杆固定于扭力丝的中部,其长端挂有铂丝制成的环。扭力丝与刻度盘上的指针相连接,有旋钮可以转动扭力丝,使环自液面拉起,直至环与液面突然脱离(随时保持金属杆的水平位置不变),此时指针所指的刻度值与环未接触液面时的刻度值(一般调节在零位)之差即为 P 值,由此计算出液体的表面张力。

四、吊片法

和扭力丝法相类似,可用吊片代替环,只是在测量原理有所不同。图为吊片法的示意图(图 1-6-4)。薄片刚好与液面接触;为维持此位置,就必须施加相当于表面张力的向上的拉力(通过扭力丝或其他机构的作用)。此时与液体接触的薄片的周长为 $2(l + l')$, l 为片长, l' 为片厚(皆以厘米为单位);于是在平衡时,拉力 P 与总表面张力 $2(l + l')\gamma$ 相等。

$$P = 2(l + l')\gamma \quad (1-6-20)$$

$$\text{则} \quad \gamma = P/2(l + l') \quad (1-6-21)$$

如片厚与片长相比很小(如用云母薄片),则

$$\gamma = P/2l \quad (1-6-22)$$

自此式可简便地计算出液体的表面张力。吊片一般用铂片、玻片、云母片等制成。液体应能在吊片材料上展开(无接触角)或接触角为零,否则吊片不能使用,而需进行接触角校正,但这是一件很难的任务。

接触角为 θ 时,液体表面张力与拉力 P 方向不一致,因此在平衡时,有

$$P = 2(l + l')\gamma \cos \theta \quad (1-6-23)$$

由此即可计算出表面张力的近似值(θ 不易测准)。为保证液体能很好地润湿吊片,可将

吊片表面打毛。

环法与吊片法也可用于测定液-液界面的界面张力,但环比吊片更难润湿,必须设法解决后才能得出比较准确的结果。

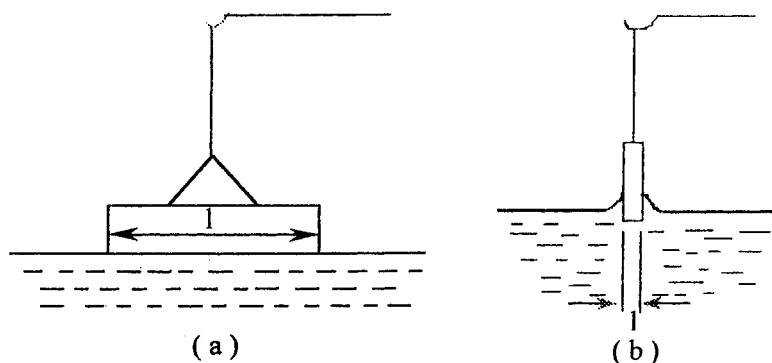


图 1-6-4 吊片法测定表面张力

五、最大气泡压力法

该法的根据如下:将一根毛细管插入液相中,毛细管顶端恰好与液面相接。吹入一个气泡。最初气泡长大,曲率半径降低,泡内的压力增大(如图 1-6-5)。倘若气泡小到可以将其看作一个圆球,则气泡恰好是半圆时其曲率半径最小,气泡内的压力最大。将气泡再吹大一些压力即下降,液体立即冲进,气泡破裂。此时压力为最大压力。

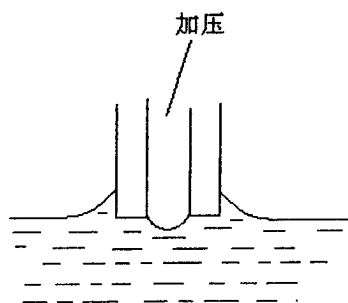


图 1-6-5 最大气泡压力法的毛细管口

$$P = 2\gamma/r \quad (1-6-24)$$

r 是毛细管的半径。若毛细管较大,则上式必须进行修正。

实验装置如图 1-6-6 所示。U 型管中的液体可采用水或蒸汽压较低而密度较小、

流动性较好的油。测定表面张力时,一般采用标准液体校正法。具体做法是:用已知表面张力 γ 的液体(如丙酮)求出仪器常数 K 。

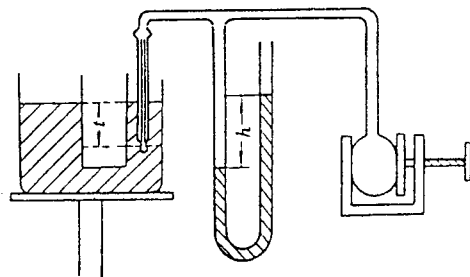


图 1-6-6 最大气泡压力法装置示意图

$$P = \rho h = 12\gamma/r \quad (1-6-25)$$

$$K = \rho r/2 \quad (1-6-26)$$

式中 ρ 为 U 形管中液体的密度。然后用待测液体测出其相应的 h , 则其表面张力为

$$\gamma = Kh \quad (1-6-27)$$

六、停滴法

在重力场中液面的形状受重力和表面张力的影响。图 1-6-7 表示的是四种典型的轴对称液面外形曲线。根据 Bashforth-Adams 方程,这类液面的形状和液体性质间的关系如下:

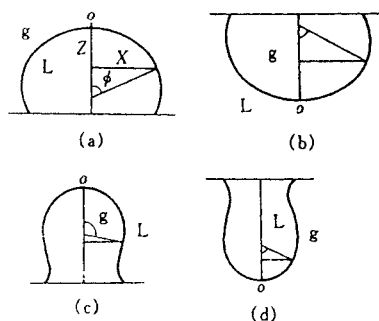


图 1-6-7 重力场中液面的形状

$$\gamma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{\sin \Phi}{x} \right] = \frac{2\gamma}{b} + \Delta \rho g z \quad (1-6-28)$$

这里, b 为 O 点处液面的曲率半径, $\Delta \rho$ 为两相密度差, g 为重力加速度, z 为与顶点 O 的距

离 r_1 是液面外形曲线在顶点 O 的曲率半径 r_2 是液面在垂直纸面方向的曲率半径。经适度变换 ,Bashforth – Adams 方程变为无因次形式

$$\frac{\sin\Phi}{X} + \frac{1}{R_1} = 2 + \beta Z$$

(1 – 6 – 29)

其中 $X = \frac{x}{b}$; $Z = \frac{z}{b}$; $R_1 = \frac{r_1}{b}$; $\beta = \frac{\Delta\rho g b^2}{\gamma}$

β 的符号取决于密度差的正负。在重力场中通常把密度差定为低位相的减去高位相的。当 β 确定后 ,Bashforth – Adams 方程可以给出该液面的 $Z - X$ 函数关系 ,即轴对称液面的外形曲线。可以看出 β 值反映出液面的形状 ,因此把 β 称作形状因子。其规律是 :躺滴的 β 是正的 ,悬滴的 β 是负的 ,球面的 β 是零。液面顶点的曲率半径 b 反映液滴大小 ,被称作大小因子。

Bashforth – Adams 方程式一个复杂的二阶微分方程 ,很难求出解析解。Bashforth 和 Adams 将方程的解析解列成表 ,简称 B – A 表。此表列出不同 β 值和 Φ 值时的 x/b 和 z/b 值。该表是解决一系列有关弯曲液面的准确计算的基础。B – A 表(部分)列于表 1 – 6 – 2。

表 1 – 6 – 2 Bashforth – Adams

β			β		
$\Phi(^{\circ})$	x/b	z/b	$\Phi(^{\circ})$	x/b	z/b
5	0. 08521	0. 00368	95	0. 48092	0. 28243
10	0. 16035	0. 01348	100	0. 47934	0. 29435
15	0. 22230	0. 02712	105	0. 47682	0. 30594
20	0. 27250	0. 04288	110	0. 47345	0. 31665
25	0. 31333	0. 05974	115	0. 46931	0. 32662
30	0. 34684	0. 07713	120	0. 46452	0. 33585
35	0. 37455	0. 09475	125	0. 45911	0. 34433
40	0. 39755	0. 11236	130	0. 45319	0. 35204
45	0. 41666	0. 12985	135	0. 44682	0. 35901
50	0. 43249	0. 14711	140	0. 44008	0. 36519

β			β		
$\Phi(^{\circ})$	x/b	z/b	$\Phi(^{\circ})$	x/b	z/b
55	0.44551	0.16405	145	0.43302	0.37061
60	0.45609	0.18063	150	0.42571	0.37526
65	0.46451	0.19678	155	0.41823	0.37915
70	0.47101	0.21246	160	0.41062	0.38231
75	0.47579	0.22761	165	0.40296	0.38472
80	0.47905	0.24221	170	0.39528	0.38643
85	0.48089	0.25626	175	0.38766	0.38744
90	0.48148	0.26966	180	0.38014	0.38776

根据 Bashforth – Adams 方程 ,形状因子 β 取决于液面的形状。从液面的形状确定其形状因子的数值 ,进而计算出液体的表面张力 ,这就是滴外形法的基本原理。滴外形法的共同优点是可以远距离操作 ,便于在特殊条件下(高温、高压及其他特殊环境)测定液体的表面张力。而且 ,它允许任意长的平衡时间 ,并可用于粘性物体的表面张力的测定。

β 值的确定可以采用多种方法。

(一)外形比较法

根据 Bashforth – Adams 方程可以作出各个 β 时的标准外形曲线 ,如图 1 – 6 – 8 所示。再采用摄影或投影的方法得到实测的液滴外形曲线。经放大或缩小 ,使其最大半径与标准外形曲线相同。两相比较 ,找出与之最相符合的标准外形曲线的 β 值。自 B – A 表查出一定 β 值时 $\Phi = 90^{\circ}$ 的 x/b 值 ,并与液滴的最大半径比较得出 b 值。应用所得的 β 和 b 按下式计算出液体的表面张力。

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g b^2}{\beta}$$

(1 – 6 – 30)

(二)赤道参数法

此法测定液滴外形曲线在 $\Phi = 90^{\circ}$ 时的 x 和 z 值。在 B – A 表上找出 $\Phi = 90^{\circ}$ 时 , $(x/b) (z/b)$ 值与实测的 x/z 最接近的 β 值 ,并按上述方法计算出 b ,进而计算出表面张力。此法的缺点是有些液体在固体表面上形成的液滴相当扁平 , z 值很小 ,难以准确测定。

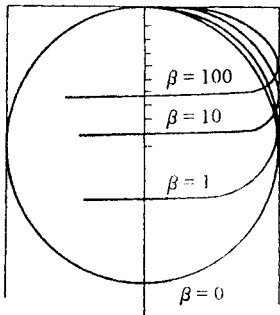


图 1-6-8 轴对称液面标准外形曲线

(三)等腰三角形法

为克服以上困难,对于扁平的液滴,我们可以采用等腰三角形法。

首先作出外形曲线,然后画出它的对称轴 OZ (如图 1-6-9)。将一直角三角轨置于图上,使其直角顶点对正对称轴,斜边平行于固体表面作上下移动。找出两腰与液滴外形曲线的切点。此两点的 Φ 应为 45° ,两点间的间距为 $2X_{45}$,两点连线与曲面顶点的垂直距离为 Z_{45} 。由于液滴扁平, l/b 可以忽略不计。对于上述切点,Bashforth-Adams 方程可表示为

$$\frac{\Delta \rho g}{\gamma} = \frac{1}{Z_{45}} \cdot \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{\sqrt{2} X_{45}} \right] \tag{1-6-31}$$

Dorsey 指出此式右方等于 $X_{90}^2 (0.05200/f - 0.1227 + 0.0481 f)$ 。其中 X_{90} 即赤道半径。 f 是 X_{45} 和 Z_{45} 的函数,写成

$$f = \frac{X_{45} - Z_{45}}{X_{90}} - 0.41421 \tag{1-6-32}$$

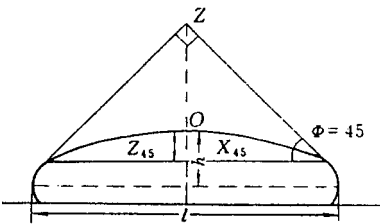


图 1-6-9 等腰三角形法示意图

从图 1-6-9 可以看出 ($X_{45} - Z_{45}$) 等于等腰三角形顶点 A 到曲面顶点 O 的距离。由于 AO 比 Z_{45} 大得多,使测定准确性大为提高。而且 f 具有对两切点定位不灵敏的优点。

上述几种方法都需要赤道半径 X_{90} 的数值,但是有些液体难以在固体表面上形成接触角大于 90° 的液滴,限制了这些方法的应用。近年来,采用复杂的计算方法可以不需要利用赤道半径。

七、悬滴法

这也是一种液面外形方法,是通过测定悬挂的液滴的外形参数,应用 Bashforth - Adams 方程计算液体的表面张力。这类方法很多,Andreas 提出的选面法是其中较好的方法之一。

如图 1-6-10 所示,根据悬滴外形中最大直径 d_e ,在悬滴顶点 O 距离为 d_e 处作最大直径的平行线,其与外形曲线的两个交点的间距为 d_s ,令

$$S = \frac{d_s}{d_e} \quad (1-6-33)$$

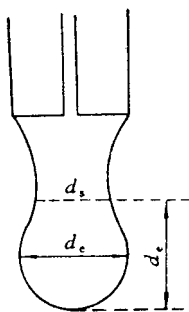


图 1-6-10 悬滴选面法示意图

$$H = -\beta \left[\frac{d_e}{b} \right]^2 \quad (1-6-34)$$

根据 β 的定义可得

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g b^2}{\beta} = \frac{\Delta \rho g b_e^2}{H} \quad (1-6-35)$$

若对应 S 之 H 已知,便可根据上式计算出液体的表面张力。应用 Bashforth - Adams 方程计算出 S 与 $1/H$ 对应值,列于表 1-6-3。

在测定表面张力时,必须注意两点:首先,进行测试时,必须注意保持试样温度的恒定。因为温度对表面张力的影响是很明显的;第二,试样的纯度一定要高,测试仪器一定要十分清洁。因为十分少量的杂质将显著地影响表面张力的测试数据,特别是杂质中含有表面活性物质时。也许一个分子厚的表面膜的存在,就会大大降低液体的表面张力。

对高表面张力的液体尤其如此。

表 1－6－3 悬滴选面法参数表(部分)

S	0	1	2	3	4	5	6	9
0.30	7.09837	7.03966	6.98161	6.92421	6.86746	6.81135	6.75586	6.59306
0.40	3.43572	3.41393	3.39232	3.37089	3.34965	3.32858	3.30769	3.24606
0.50	1.93521	1.92522	1.91530	1.90545	1.89567	1.88596	1.87632	1.84778
0.60	1.20399	1. 19875	1.19356	1.18839	1.18325	1.17814	1. 17306	1.15801
0. 70	0.80376	0. 80075	0. 79776	0.79478	0.79182	0.78870	0.78594	0. 77722
0.80	0.56553	0.56336	0.56181	0.55997	0.55813	0. 55630	0.55448	0. 54906
0.90	0.41338	0.41214	0.41091	0.40968	0.40846	0.40724	0.40602	0. 402740
1.00	0.30588	0. 30484	0.30381	0. 30276	—	—	—	—

纵观上述表面张力的测试方法 ,各有其优缺点。至于选用何种方法进行测量 ,取决于实验要求的精确度及要求测试的速度。毛细管上升法是最精确的方法 ,而且是一种绝对的测试方法。这里所说的不包括对这种方法进行精确处理。滴重法无论是测定表面张力或界面张力 ,从测定的精确度和速度来说 ,都是一个很好的方法 ,而且设备简单。同时由于每次液滴的滴出都会形成新的表面。所以 ,即使表面吸附迅速的液体 ,也不会对此种方法带来影响。对于表面吸附不明显的液体可采用环法。这种方法经过哈金斯校正以后 ,精度得到了不小的提高。动态法虽然目前还不完善 ,但它能测定新鲜的液体的表面张力。液体的表面张力由于其表面吸附或其他的原因会随时间而发生变化。流动法则能保持最新鲜的界面。

第二节 接触角的测定

接触角与表面张力都是表征液体表面的重要参数。接触角的测定和表面张力测定一样 ,测量时样品必须保持十分干净 ,另外还要精确地控制温度。因为影响表面张力的那些因素同样也影响接触角的测定。即使这些条件都得到满足 ,接触角的精确测定还是

很困难的 ,即使对于一位熟练技术人员也是如此。

一、接触角滞后

在讨论测定接触角之前 ,我们首先来讨论两个概念 :前进接触角(Advancing Contact Angle)和倒退接触角(Receding Contact Angle)。许多研究表明 ,当增加在干净固体表面上液滴的体积时所测得的接触角比减少该液体体积时所测得的接触角要大。前者称之为前进接触角(Receding Contact Angle) ,通常以 θ_A 表示 ;而后者称之为倒退接触角(Receding Contact Angle) ,常用 θ_R 表示。前进接触角与后退接触角之间存在差异的现象 ,被称之为接触角滞后。

Harkins 通过精心设计的实验所得到的精确结果 ,得出结论 :接触角滞后是由于样品制备不当和测定技术不佳造成的。他测定了水在石墨等固体表面上的接触角 ,结果是前进接触角与倒退接触角完全一致。表 1 - 6 - 4 是其测定结果。

表 1 - 6 - 4 水在固体表面上的接触角

固体	θ_{H_2O}
石墨	85.7°
滑石	87.8°
辉锑矿	84.2°
石蜡	108 ~ 111°

这个结果表明 ,在平的、干净的、均匀的及不变形的理想固体表面上 ,液体所形成的平衡接触角只有一个定值。但是 ,这种情况在实践中是很少见的。也就是说 ,接触角滞后现象在实践中经常出现。图 1 - 6 - 11 表示的是水在石蜡表面上的测定结果。

上面的实验结果表明 ,在实际测量过程中 ,前进接触角和后退接触角存在着较大的差异。大量的测定实践也证明了这一点。这就是前面所述的接触角滞后。造成接触角滞后的主要因素是表面的粗糙不平 and 表面成分不均匀(包括表面污染)。水滴在玻璃上 ,如果玻璃非常干净 ,水将自由铺展 ,接触角为零 ;若将玻璃板倾斜 ,水将会顺流而下。若玻璃上有灰尘及其他污物 ,当我们将玻璃板倾斜时 ,玻璃板上将会留有水渍。生活中我们也会观察到这种现象 ,如用过的水杯、下雨时的汽车玻璃等。此外 ,表面的粗糙度越大 ,则接触角的滞后就越严重。

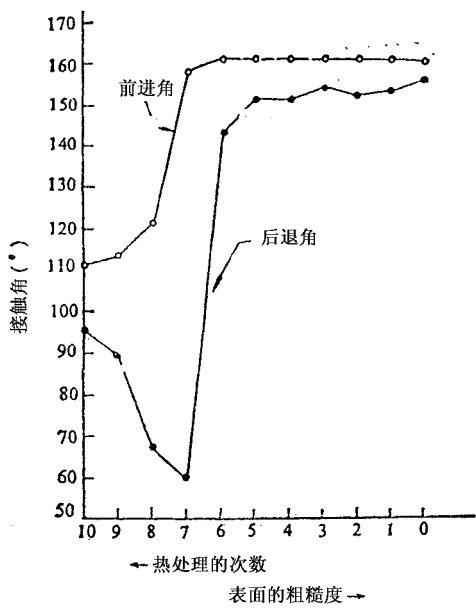


图 1 - 6 - 11 水在粗糙表面上的接触角滞后现象

二、接触角的测定方法

接触角的测定方法很多 ,但基本上可分为三种类型 ,第一种是直接测量法。它是用仪器直接测量固液接触界面的接触角。第二种是液滴尺寸测量法。液滴尺寸测量法是通过测定在固体表面上的液滴尺寸来计算接触角。这种方法可以不需要知道液体的表面张力 ,其主要优点是试样用量小。第三种是高度测量法。它是根据液体与固体表面的润湿程度 ,测定在垂直的固体表面上液体的升高的高度来计算接触角。此外还有重量法、过滤压力法等。

(一)角度测量法

这是应用最为广泛 ,也是最直截了当的一类方法。这种方法是通过观测与固体表面相接触的液滴、液面或液体中的气泡的外形(如图 1 - 6 - 12) ,然后通过各种仪器直接测量出三相交界处流动界面与固体界面的夹角 θ ,这就是接触角。具体方法主要有投影法、摄影法、显微量角法、斜板法和光点反射法等。前两种方法分别是把三相交界处液面形状投影放大到屏幕上或摄影后放大出照片 ,然后在所得到的影像的三相交界处作液面的切线 ,测量出它与固体表面的夹角。显微量角法则是用低倍显微镜观察液面 ,借助安装在显微镜镜筒内的叉丝和量角器直接测量接触角。这类方法有时被称为切线法。切线法虽然直接方便 ,但问题是切线往往很难做得很准 ,误差有时非常大。

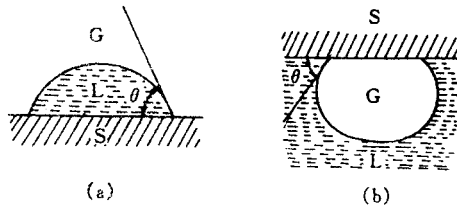


图 1-6-12 液滴与气泡在固体上的外形

(a) 液滴 (b) 气泡

斜板法是一种经典的方法,它是将固体试样切成几厘米宽的薄板,并尽量使其表面光滑,然后将其插入试样液体中。通过不断地调整板的位置,直到液面完全水平为止,此时液面与板面的夹角即为接触角如图 1-6-13。可直接用量角器测出。斜板法的主要缺点是试样的用量比较多。

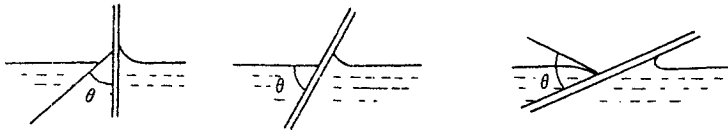


图 1-6-13 插板在液面的接触角

光点反射法也是一种比较好的方法。光点反射法的原理是利用一个点光源照射到一个小液滴上,并在光源处观察反射光。显然,只有入射光与液面垂直的时候在光源处才能看到反射光。测定时,将光点投射在三相线上,让光源以该点为中心,当光线的入射角等于接触角时可以观察到突然变亮的现象。由此可以确定体系的接触角(如图 1-6-14)。此法不仅不用作切线,测量精度也不错。只是该法只能测定小于 90° 的接触角。

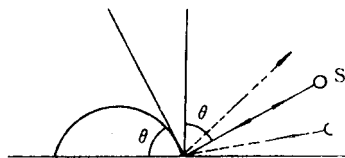


图 1-6-14 光点反射法测接触角

(二) 长度测量法

为避免作切线,我们还可以通过测定长度的方法来间接测定接触角。具体方法很多。

1. 小滴法

如在一光滑的水平固体表面上有一滴小液滴(图 1-6-15), 测量出其高度和宽度, 根据

$$\sin \theta = 2hr / (h^2 + r^2) \quad (1-6-36a)$$

或
$$\tan \frac{\theta}{2} = h/r \quad (1-6-36b)$$

计算出 θ 。此法的前提是液滴是球形的一部分, 因此只有在液滴很小、重力的影响可以忽略不计时测量的结果才是有价值的。

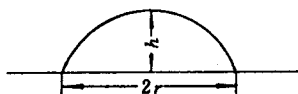


图 1-6-15 小滴法示意图

2. 大滴法

将液体放在光滑的表面上, 若液体在固体表面不铺展, 不断增加液体的数量, 则液滴的高度和直径皆随之增加。增加到一定程度, 再增加液体, 此时高度不再增加而只有直径增加。这个最大高度与铺展系数间有一定的关系。设平衡时此液滴的半径为 $2r$, 高为 h , 体积为 V 。此时若液滴半径增加 Δr , 则液滴的高度降低 Δh 。由于固-液界面扩大了 $2\pi r\Delta r$, 故体系的自由能增加了 $2\pi r\Delta r(\gamma_{sl} + \gamma_{lg} - \gamma_{sg})$ 。由于液滴高度下降, 液滴的位能下降为 $\frac{1}{2}\rho g V\Delta h$ 。因为是恒温、平衡过程, 故

$$2\pi r\Delta r(\gamma_{sl} + \gamma_{lg} - \gamma_{sg}) = \frac{1}{2}\rho g V\Delta h$$

假设液滴的形状为圆柱体, 则

$$2\pi r\Delta r = \pi r^2 \Delta h$$

以上两式相除, 得

$$(\gamma_{sl} + \gamma_{lg} - \gamma_{sg}) = \rho gh^2/2$$

根据铺展系数与接触角的关系

$$\cos \theta = 1 - \rho gh^2 / (2\gamma) \quad (1-6-37)$$

3. 垂片法

将一固体片垂直插入液体中(如图 1-6-16), 则液体沿固体上升的高度 h 与接触角 θ 间有如下关系:

$$\cos \theta = 1 - \rho gh^2 / 2\gamma \quad (1-6-38a)$$

此关系可根据 Bashforth - Adams 方程推导出来。弯曲液面两侧的压力差 Δp 可以表示为

$$\Delta p = \rho gh = \gamma (1/R_1 + 1/R_2)$$

此处液面为圆柱形, 故 $1/R_1$ 可取位 0, R_2 则表示为

$$1/R_2 = \frac{\frac{d^2 h}{dx^2}}{[1 + (\frac{dh}{dx})^2]^{3/2}} = \rho gh / \gamma$$

因为

$$\frac{d^2 h}{dx^2} = (\frac{dh}{dx}) \frac{d(\frac{dh}{dx})}{dh} = \frac{\rho gh}{\gamma} [1 + (\frac{dh}{dx})^2]^{3/2}$$

故

$$\frac{\rho gh}{\gamma} = \frac{\frac{dh}{dx} d(\frac{dh}{dx})}{[1 + (\frac{dh^2}{dx^2})]^{3/2}} = \frac{2h}{a^2}$$

其中 a^2 为毛细管常数。上式可简化为：

$$\frac{2h dh}{a^2} = \frac{1}{2} [1 + (\frac{dh}{dx})^2]^{3/2} d[(\frac{dh}{dx})^2]$$

即

$$\frac{dh^2}{a^2} = - d[1 + (\frac{dh}{dx})^2]^{1/2}$$

因为 $\frac{dh^2}{a^2} = \tan \Phi$, 代入上式并积分, 可以得到

$$(\frac{h}{a})^2 = 1 - \cos \Phi = 1 - \sin \theta \quad (1-6-38b)$$

由上可见, 采用垂片法, 在已知液体密度及表面张力的情况下, 只要测出液体沿片上升的高度就可以计算出接触角的数值。

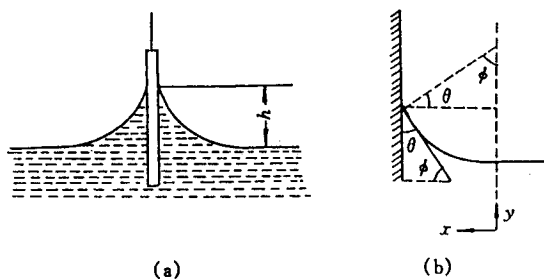


图 1-6-16 垂片法示意图

三、重量测量法

测定液体表面张力时所使用的吊片法也可用于测量液体对固体的接触角。

测定液体表面张力时 ,我们要求吊片能很好地被润湿 ,即保证接触角为零 ,则液面与吊片恰好接触时 ,吊片所受的力 f 为

$$f=(\gamma\cos\theta)P \tag{1-6-39}$$

其中 P 代表吊片的周长。在已知吊片周长和液体的表面张力的情况下 ,只要采用适当的装置精确地测出吊片所受的力 ,即可计算得到固体的接触角。

四、粉末接触角的测定

在生产和科学研究中 ,有时需了解液体对固体表面的润湿性质。在这种情况下 ,有时我们需要测定粉末的接触角。迄今为止 ,尚无公认和准确的测定粉末接触角的标准方法。这不仅是由于接触角滞后现象的存在 ,以及影响接触角的因素很多 ,而且由于测定条件的难以完全重复以及粉末接触角测定的间接性。

(1)利用液体在由固体粉末中所形成的多孔塞中毛细上升的高度计算接触角

将固体粉末装填在具有多孔底板的玻璃管中 ,该底板可以防止粉末泄漏 ,但可以让液体通过。使玻璃管底部接触液体 ,液面在毛细力的作用下在管中上升(如图 1-6-17)。液面的最大上升高度可由下式计算 :

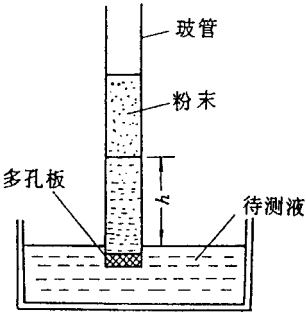


图 1-6-17 透过法测定固体粉末接触角

$$h=-2\gamma\cos\theta/(\rho gr) \tag{1-6-40}$$

其中 γ 和 ρ 为液体的表面张力和密度 , θ 为接触角 , g 为重力加速度 , r 为粉末柱的等效毛细管半径。由于 r 无法直接测定 ,我们往往采用标准液体校正法进行计算。具体做法是 :首先采用对所研究粉末接触角为 0 的液体(已知其表面张力 γ_0 和密度 ρ_0)测定其透过高

度 h_0 ,应用上式计算出粉末柱的等效毛细半径 r ,然后用同样的粉末柱测定其它液体(已知其表面张力 γ 和密度 ρ)的透过高度 ,以所得到的等效毛细半径来计算液体对该粉末接触角。

$$\cos\theta = \frac{\rho\gamma_0 h}{\rho_0 \gamma h_0} \quad (1-6-41)$$

由于 r 与粒子的大小、形状、装填紧密程度及装填方法密切相关。另外在测量时必须保证一定的平衡时间。

(2) 利用液体在由固体粉末中所形成的多孔塞中毛细上升的速度计算接触角

若一流体由于毛细作用渗入半径为 r 的毛细管中 ,在 t 时间内流体流过的长度 l 可用 Washburn 方程描述 :

$$l^2 = \frac{\gamma r \cos\theta}{2\eta} \quad (1-6-42)$$

式中 : γ 为液体的表面张力 , θ 为液体与毛细管壁的接触角 , η 为液体的粘度。

对于粉末柱 ,则有 :

$$h^2 = \frac{r\gamma t \cos\theta}{2\eta} \quad (1-6-43)$$

式中 : r 为粉末柱等效毛细平均半径 , h 为液面在 t 时间内上升的高度。粉末的接触角为一固定值 ,若作 h^2 对 t 图 ,应得到一直线 ,其斜率 a 应为 $\frac{\gamma r \cos\theta}{2\eta}$ 。故 :

$$\theta = \cos^{-1}(2\eta a / \gamma r) \quad (1-6-44)$$

此法与透过高度法相比有快捷、方便的优点。