

基于反气相色谱技术研究煤表面性质和热力学参数

努尔比亚·亚力坤¹, 李园¹, 王鑫¹, 赵伟^{2,3}, 李振^{2,3*}

(1.新疆大学化工学院,新疆煤炭清洁转化与化工过程重点实验室,省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室,新疆乌鲁木齐 830017; 2.西安科技大学化学与化工学院,陕西西安 710054; 3.自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室,陕西西安 710021)

摘要:采用反气相色谱(IGC)技术测定煤的表面性质和热力学性质。在 303.15~343.15 K 温度范围内,以 30 种有机溶剂作为探针分子,测定探针溶剂的保留体积。用 Schultz 和 Dorris-Gray 两种方法计算了煤样的表面色散自由能,结果为 20.26~36.56 mJ/m²,并且呈现随着温度的升高而递减的趋势。计算 Lewis 酸碱常数得出的能够表征煤样总酸碱能力的数值 K_B/K_A 值为 6.66,说明表面偏碱性。另外,测定了无限稀释活度系数 γ_{12}^∞ 、质量活度系数 Ω_1^∞ 和 Flory-Huggins 相互作用参数 χ_{12}^∞ 、溶解度参数 δ_2 等热力学参数。结果表明, γ_{12}^∞ 随着温度的升高而下降,表明探针溶剂与煤样之间的相互作用力随着温度的升高而增强; χ_{12}^∞ 随着温度的升高而递减,可知四氢呋喃和二氯甲烷的 χ_{12}^∞ 值小于 0.5, Ω_1^∞ 值小于 5,说明探针溶剂四氢呋喃和二氯甲烷是良溶剂;煤的溶解度参数随着温度的升高呈下降的趋势。为加深了解煤性质和后续浮选提质技术提供了借鉴和理论支撑。

关键词:红沙泉煤;反气相色谱;表面;吸附;热力学性质

中图分类号:TQ536

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0138-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.026

Study on surface properties and thermodynamic parameters of coal by inverse gas chromatography

NUERBIYA Ya-likun¹, LI Yuan¹, WANG Xin¹, ZHAO Wei^{2,3}, LI Zhen^{2,3*}

(1.State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process of Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China; 2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3.Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Natural Resources, Xi'an 710021, China)

Abstract:The surface properties and thermodynamic properties of coal are determined by means of inverse gas chromatography (IGC) technology.In the temperature range of 303.15–343.15 K,30 kinds of organic solvents are taken as probe molecules to determine the retention volume of probe solvents.The surface dispersion free energy of coal samples is calculated by means of Schultz and Dorris-Gray methods, respectively, and the result is in the range of 20.26–36.56 mJ·m⁻²,which shows a decreasing trend with the increasing temperature.Through calculating Lewis acid-base constant,total pH capacity of coal samples is 6.66,indicating that the surface of coal shows alkaline.In addition, thermodynamic parameters are determined,including infinite dilution activity coefficient γ_{12}^∞ ,mass activity coefficient Ω_1^∞ and Flory-Huggin's interaction parameter χ_{12}^∞ ,solubility parameter δ_2 .Results show that γ_{12}^∞ decreases with the increasing temperature,indicating that the interaction force between probe solvent and coal samples increases with the increasing temperature. χ_{12}^∞ declines with the increasing temperature, and the calculation results show that χ_{12}^∞ values of tetrahydrofuran and dichloromethane are less than 0.5,the Ω_1^∞ values are less than 5,indicating that both tetrahydrofuran and dichloromethane are benign solvent.With the increase of temperature,the solubility parameter of coal samples decreases.The study deepens the understanding on coal properties,and provides reference and theoretical support for subsequent flotation and upgrading technologies.

Key words:coal; inverse gas chromatography; surface; adsorption; thermodynamic properties

煤炭为全球三大能源之一,我国富煤贫油的能源结构决定了煤炭会长期作为我国的能源主力,这

使得煤炭在经济民生和未来发展中具有举足轻重的地位^[1]。煤炭作为不可再生资源,其利用方式也在

收稿日期:2024-03-04;修回日期:2024-07-03

基金项目:国家自然科学基金项目(U2003133)

作者简介:努尔比亚·亚力坤(1988-),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事电化学与热力学研究,nuerbiya@xju.edu.cn;李振(1983-),男,博士(后),教授,主要从事煤炭提质-分质-高值加工、矿产及二次资源低碳开发、智能矿物加工等方面研究,通讯联系人,lizhenac@126.com。

不断更新,煤炭的深加工利用对我国能源的可持续发展意义重大。煤的深加工利用离不开煤质检测技术,特别是煤质的定性定量检测是综合评价煤质的依据^[2]。反气相色谱(IGC)技术在煤质检测中,对煤炭质量检测起到了重要的作用^[3]。反气相色谱技术作为一种动态吸附技术^[4],具有测量样本大、速度快、准确性高的优点,被广泛应用于食品、医药、农药、环境、石油化工等行业,用来测定材料的表面性质和热力学性质^[5-6],然而 IGC 表征煤表面性质的相关研究尚未深入。20 世纪 60 年代初, Kiselev 教授提出了“反气相色谱法”这一术语,此后 IGC 方法在表面化学和色谱科学方面发挥了重要作用^[7]。

本文拟通过反气相色谱技术对新疆红沙泉煤的表面色散自由能、Lewis 酸碱参数等表面性质和热力学性质进行研究分析。已有学者研究表明,煤的表面自由能大小与煤吸附瓦斯气体的能力有关^[8]。对煤表面的酸碱性质的研究可以了解有毒物质毒害环境的地球化学行为以及重金属离子和有机分子在煤表面的反应机制和成键特性,有助于环境保护和污染治理^[9-10]。红沙泉煤热力学性质的计算可为煤的溶解性及选择煤溶胀剂提供理论依据,为煤液化的相关工作提供理论参考^[11]。本文通过对新疆红沙泉煤样品采用反气相色谱法进行表面性质和热力学性质的研究,深入了解煤的热力学性质和物理性质,以便更好地应用于工业生产和环境保护。

1 实验及理论

1.1 实验原料与试剂

本次实验使用的原料来源于新疆红沙泉煤矿,实验所使用的有机溶剂购买于北京百灵威科技有限公司,均为市售分析纯试剂。氮气(99.999%)购买于新疆金红山气体检测有限责任公司。

1.2 实验方法

称取新疆红沙泉煤样,加入一定量的环己酮溶剂使其溶解。加入粒径为 186~250 μm 的 102 白色硅烷化担体,利用旋转蒸发仪慢速旋转使煤样均匀涂布在担体表面得到色谱固定相,经多次重复实验,确定涂渍量为 30%。将固定相分别在 80℃ 的电热鼓风干燥箱和 110℃ 的真空干燥箱中进行干燥 8 h。采用真空抽吸法将样品装入色谱柱中^[12],将色谱柱置于 110℃ 条件下老化 8 h。

IGC 采用美国安捷伦公司 5890HP 型号的反气相色谱仪,以高纯度氮气为载气,流量为 24 mL/min,对煤样进行保留时间的测定。柱箱温度分别为 50℃、

60℃、70℃、80℃、90℃,进样量为 1 μL。为了降低实验数据的误差,每种探针溶剂在不同实验条件重复进样 3 次,再取平均值。

1.3 理论依据

1.3.1 表面色散自由能

反气相色谱是基于固定相表面对探针物理吸附^[13]。通过测定探针分子在固定相中保留时间 t_r ,可计算探针分子经过固定相净保留体积 V_n ^[14],如式(1)所示:

$$V_n = F[(P_0 - P_w)/P_0](t_r - t_0)(3T/2T_a) \{[(P_i - P_0)^2 - 1]/[(P_i - P_0)^3 - 1]\} \quad (1)$$

式中, F 为载气流速; P_0 、 P_w 和 P_i 分别为大气压强、室温下水的饱和蒸气压及色谱柱进口压力; t_r 为探针分子的保留时间; t_0 为参照探针分子的保留时间; T 和 T_a 分别为柱箱温度和室内环境温度。

Schultz^[15]应用公式(2),通过 $RT \ln V_n$ 对 $2N_a(\gamma_s^d)^{0.5}$ 作图,所得拟合直线斜率的平方就是表面色散自由能 γ_s^d 。

$$RT \ln V_n = 2N_a(\gamma_s^d \gamma_i^d)^{0.5} + K \quad (2)$$

Dorris^[16]通过式(3)对 $RT \ln V_n - n$ (碳原子数)作图,直线斜率求出吸附自由能增量 ΔG_{CH_2} ,然后利用公式(4)计算表面色散自由能。

亚甲基的吸附自由能:

$$\Delta G_{CH_2} = -RT \ln (V_{n,n}/V_{n,n+1}) \quad (3)$$

$$\gamma_s^d = (1/\gamma_{CH_2})(\Delta G_{CH_2}/2Na_{CH_2})^2 \quad (4)$$

式中, $V_{n,n}$ 和 $V_{n,n+1}$ 分别表示有 n 和 $n+1$ 个碳原子数烷烃的净保留体积; γ_{CH_2} 为一个亚甲基的表面能; a_{CH_2} 为一个亚甲基的横截面积(0.06 nm²)。一个亚甲基 CH_2 的表面能随着温度变化规律可用式(5)表达:

$$\gamma_{CH_2} = 35.6 - 0.058t \quad (5)$$

1.3.2 Lewis 酸碱常数

酸碱常数表示待测固定相与探针分子的相互作用能力,其取决于待测固定相表面上存在酸性和碱性位点^[17]。当采用四氢呋喃、2-戊酮、乙酸乙酯、苯等极性探针分子注入色谱柱时,色散部分自由能 ΔG^d 和酸碱部分吸附自由能 ΔG^{sp} 是吸附探针分子的自由能变 ΔG 的两部分。它们关系如式(6):

$$\Delta G = \Delta G^d + \Delta G^{sp} \quad (6)$$

酸碱吸附自由能和酸碱吸附焓变如下关系式(7):

$$\Delta G_a^{sp}/T = \Delta H_a^{sp}/T - \Delta S_a^{sp} \quad (7)$$

红沙泉煤的酸碱常数 K_A 和 K_B 可根据式(8)得到:

$$-\Delta H_a^{sp} = K_A \times DN + K_B \times AN^* \quad (8)$$

式中, DN 为极性探针溶剂的电子给体常数; AN^* 为极性探针溶剂的电子受体常数。通过 $-\Delta H^{sp}/AN^*$ 对 DN/AN^* 作图, 得到的直线斜率为 K_A , 截距为 K_B 。

1.3.3 Flory-Huggins 相互作用参数

Flory-Huggins 相互作用参数 χ_{12}^∞ 表征聚合物和溶剂之间的热力学相互作用力, 可以通过 χ_{12}^∞ 值判断聚合物-溶剂探针的相容性^[18]。Guillet 提出采用无限稀释条件下溶剂探针的质量活度系数 Ω_1^∞ 来判断聚合物-溶剂的溶解性能。根据以下公式(9)、(10)进行计算判断:

$$\chi_{12}^\infty = \ln[(273.15RV_2)/(P_1^0V_g^0V_1)] - 1 - [P_1^0(B_{11} - V_1)]/RT \quad (9)$$

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln[(273.15R)/(P_1^0V_g^0M_1)] - [P_1^0(B_{11} - V_1)]/RT \quad (10)$$

式中, P_1^0 为温度为 T 时探针溶剂在气相状态下的饱和蒸汽压; V_g^0 为探针溶剂的比保留体积; V_1 和 V_2 分别是探针溶剂的摩尔体积和固定相中待测物在温度 T 下的比体积; M_1 为探针溶剂的摩尔质量。

根据探针分子在反气相色谱中测定的不同温度下的保留时间, 经式(11)计算探针分子的比保留体积 V_g^0 :

$$V_g^0 = (273V_n)/(mT) \quad (11)$$

1.3.4 无限稀释活度系数

无限稀释活度系数 γ_{12}^∞ 与 V_g^0 相关, 它的值用来描述被测物质与溶剂的相互作用, 在萃取精馏或热分离过程中对萃取剂的选取等方面作为重要的筛选参数。无限稀释活度系数计算公式如式(12):

$$\ln \gamma_{12}^\infty = \ln[(n_2RT)/(V_nP_1^0)] - P_1^0[(B_{11} - V_1^0)/RT] + [(2B_{13} - V_1^*)/RT]JP_0 \quad (12)$$

1.3.5 溶解度参数

探针分子的溶解度参数 (δ_1) 和固定相中待测材料的溶解度参数 (δ_2) 分别根据式(13)和(14)求得:

$$\delta_1 = (\Delta E_v/V_1)^{1/2} = (\Delta H_v - RT)/V_1 \quad (13)$$

$$(\delta_1^2/RT - \chi_{12}^\infty/V_1) = (2\delta_2/RT)\delta_1 - \delta_2^2/RT \quad (14)$$

通过 $(\delta_1^2/RT - \chi_{12}^\infty/V_1)$ 对 δ_1 作图^[19], 根据拟合所得直线斜率 (斜率 = $2\delta_2/RT$) 和截距 (截距 = $-\delta_2^2/RT$) 可以求出所测试材料的 Hildebrand 溶解度参数 δ_2 。

式中: n_2 为固定相中待测样品的摩尔数; V_1^0 为探针的摩尔体积; V_1^* 为探针溶剂在无限稀释状态下的偏摩尔体积。

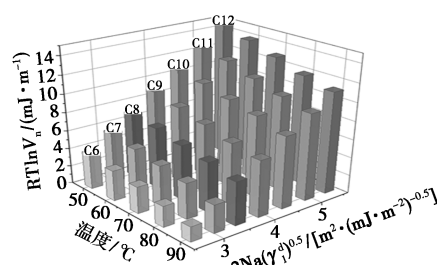
2 结果与讨论

2.1 表面性质测定

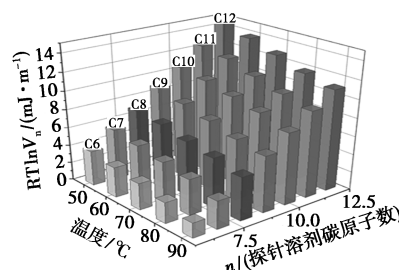
2.1.1 表面色散自由能

利用测出来的非极性探针溶剂保留时间, 通过 Schultz 法和 Dorris-Gray 法计算煤样的表面色散自由能, 通过公式(1)计算得到探针溶剂在红沙泉煤上的净保留体积。

$RT \ln V_n$ 对 $2N_a(\gamma_s^d)^{0.5}$ 、 $RT \ln V_n$ 对 n (碳原子数) 进行作图, 结果如图 1 所示。利用图 1 的拟合直线斜率求煤样在 5 种不同温度下的 γ_s^d 。对 2 种方法计算出的结果进行比较, 如表 1 所示。



(a) Schultz 法



(b) Dorris-Gray 法

图 1 Schultz 法和 Dorris-Gray 法计算红沙泉煤表面色散自由能

表 1 两种方法计算得到的红沙泉煤表面色散自由能

温度/ ℃	Schultz 法		Dorris-Gray 法	
	γ_s^d / ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	相关关系 (R^2)	γ_s^d / ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	相关关系 (R^2)
50	24.43	0.999	36.56	0.998
60	23.71	0.999	35.22	0.999
70	21.78	0.999	31.64	0.999
80	20.66	0.998	28.90	0.997
90	20.26	0.999	28.74	0.999

结果表明, 2 种方法计算出来的煤样 γ_s^d 值都随温度的升高而逐渐降低。可以看出不同方法计算出的 γ_s^d 值有差别, Dorris-Gray 方法计算出来的 γ_s^d 值

比 Schultz 方法计算出来的值高,并且受温度影响更明显。Schultz 法的缺点在于不能精确计算探针溶剂的表面积 a 。Schultz 法先把探针溶剂近似为球形,再用探针溶剂的液体密度及分子量估算表面积,但探针溶剂是个非球形分子,它的表面积会随着温度的变化而变化^[20],所以对测试结果带来一定的误差。Dorris-Gray 法中使用的亚甲基的表面积是恒定的,虽然有文献证明亚甲基的表面积和温度变化有关,但在本实验中的温度区间内,亚甲基的表面积变化较小,甚至可以忽略^[2]。所以 Dorris-Gray 法的误差更为小一些,比较接近煤样 γ_s^d 真实值。

2.1.2 Lewis 酸碱常数

极性探针溶剂在煤表面有酸碱相互作用。图 2 为极性探针溶剂在煤表面的酸碱部分吸附自由能 ΔG^{sp} 的评定方法,极性探针溶剂吸附能 $RT \ln V_n$ 与烷烃类探针溶剂吸附能 $RT \ln V_n$ 在 Y 轴上的差为 $-\Delta G_a^{sp}$,通过 $\Delta G_a^{sp}/T$ 对 $1/T$ 作图,拟合直线斜率得到酸碱部分的吸附焓 ΔH_a^{sp} ,结果见表 2。

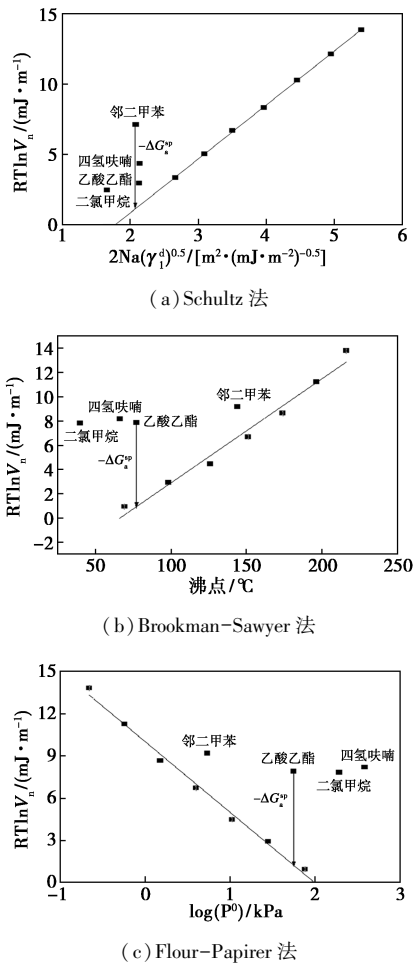


图 2 不同方法评定极性探针在红沙泉煤表面的酸碱部分吸附自由能 ΔG^{sp}

表 2 红沙泉煤表面特征吸附焓

探针溶剂	$-\Delta H_a^{sp}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
	Schultz 法	Brookman-Sawyer 法	Flour-Papirer 法
二氯甲烷	4.903	8.1749	4.4415
四氢呋喃	4.290	9.5606	9.6684
乙酸乙酯	7.149	15.5490	18.3970
邻二甲苯	7.195	23.8190	21.9220

由图 2 可知,4 种极性探针溶剂用 Schultz 法计算的 $-\Delta G_a^{sp}$ 值遵循邻二甲苯>二氯甲烷>四氢呋喃>乙酸乙酯顺序, Brookman-Sawyer 法计算的 $-\Delta G_a^{sp}$ 值遵循二氯甲烷>四氢呋喃>乙酸乙酯>邻二甲苯的顺序, Flour-Papirer 法计算的 $-\Delta G_a^{sp}$ 值遵循四氢呋喃>二氯甲烷>乙酸乙酯>邻二甲苯的顺序。

以 $-\Delta H_a^{sp}/AN^*$ 对 DN/AN^* 作图,如图 3 所示,拟合直线的斜率为煤的 Lewis 酸常数 K_A ,截距为 Lewis 碱常数 K_B 。计算得到煤表面酸碱常数如表 3 所示,由 $K_B/K_A > 1$ 可知,煤表面呈现 Lewis 酸碱偏碱性的特征。

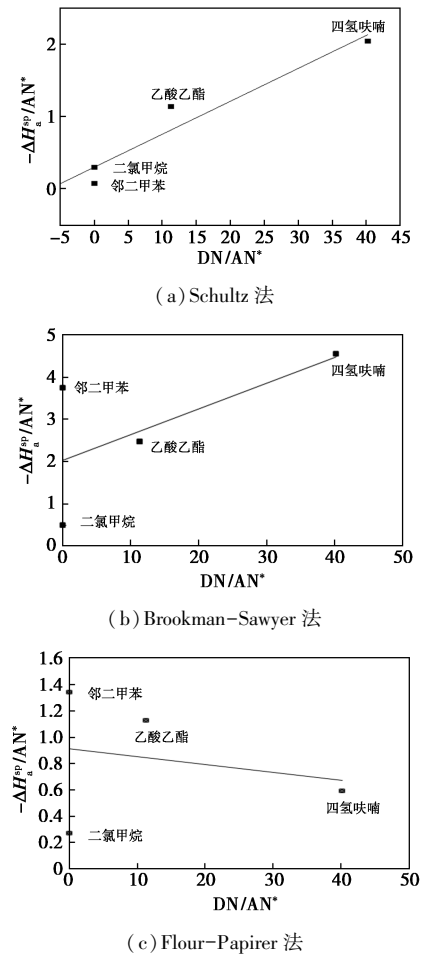


图 3 极性探针在煤上的吸附 $-\Delta H_a^{sp}/AN^* - DN/AN^*$ 图

表 3 红沙泉煤表面的酸碱特征

方法	K_A	K_B	K_B/K_A
Schultz 法	0.04551	0.3033	6.66
Brookman-Sawyer 法	0.06080	2.0374	33.51
Flour-Papirer 法	0.00590	0.9110	154.41

2.2 红沙泉煤热力学性质

2.2.1 无限稀释活度系数

计算所得的不同实验温度下探针溶剂煤上的无限稀释活度系数,由 $\ln \gamma_{12}^\infty$ 对 T 作图,判断红沙泉煤与探针溶剂之间的相互作用力。不同温度下的 $\ln \gamma_{12}^\infty$ 值见图 4。

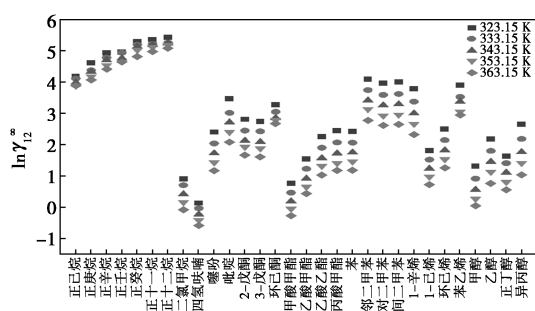


图 4 不同温度下的 $\ln \gamma_{12}^\infty$ 值

表 4 不同温度下探针溶剂煤上的 Flory-Huggins 相互作用参数和质量活度系数

探针溶剂	χ_{12}^∞					Ω_1^∞				
	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃
正己烷($n-C_6$)	3.23	3.16	3.01	2.90	2.89	160.5	149.8	131.2	118.6	118.7
正庚烷($n-C_7$)	3.55	3.31	3.26	3.09	2.97	212.0	168.1	160.6	137.6	123.0
正辛烷($n-C_8$)	3.77	3.62	3.53	3.36	3.23	256.5	221.5	204.4	172.7	152.9
正壬烷($n-C_9$)	3.72	3.69	3.51	3.39	3.38	236.3	231.8	192.9	172.9	171.7
正癸烷($n-C_{10}$)	3.97	3.87	3.80	3.68	3.46	297.0	271.6	253.6	227.3	183.2
正十一烷($n-C_{11}$)	3.96	3.81	3.77	3.70	3.55	290.4	252.9	242.6	226.8	196.9
正十二烷($n-C_{12}$)	3.96	3.78	3.75	3.69	3.58	287.6	241.5	236.5	222.6	201.4
二氯甲烷	0.51	0.29	0.16	-0.11	-0.35	5.3	4.3	3.8	2.9	2.3
四氢呋喃	-0.25	-0.65	-0.71	-1.03	-1.08	3.6	2.5	2.3	1.7	1.6
噻吩	1.96	1.59	1.27	0.99	0.70	27.5	19.2	14.0	10.6	8.0
吡啶	3.01	2.56	2.25	1.93	1.61	84.9	54.3	40.2	29.4	21.2
2-戊酮	2.10	1.69	1.37	1.15	0.89	42.7	28.4	20.6	16.8	13.0
3-戊酮	2.10	1.66	1.32	1.10	0.83	42.6	27.7	19.8	16.0	12.3
环己酮	2.57	2.34	2.13	2.06	1.94	57.1	45.4	37.3	34.8	31.0
乙酸乙酯	1.61	1.24	0.91	0.64	0.35	22.9	16.0	11.5	8.9	6.7
甲酸甲酯	0.40	0.27	-0.01	-0.26	-0.48	6.4	5.6	4.2	3.3	2.7
乙酸甲酯	0.40	0.24	-0.07	-0.35	-0.57	6.6	5.7	4.2	3.2	2.6
丙酸甲酯	1.81	1.43	1.08	0.75	0.51	27.6	18.9	13.4	9.8	7.7
苯	1.86	1.50	1.19	0.88	0.60	30.2	21.3	15.6	11.6	8.8
邻二甲苯	3.34	3.00	2.68	2.27	2.05	131.2	94.1	68.7	45.6	36.8
对二甲苯	3.20	2.83	2.51	2.17	1.87	116.8	81.3	59.2	42.6	31.6

根据图 4 可知,温度升高, $\ln \gamma_{12}^\infty$ 值呈现出递减的趋势。 γ_{12}^∞ 的值越大,探针溶剂跟煤之间的相互作用力越小。随着温度的升高,探针溶剂与煤样间的相互作用力越大。实验数据表明,甲酸甲酯、乙酸甲酯、四氢呋喃、二氯甲烷、甲醇煤上的 γ_{12}^∞ 值较小,煤与这些探针溶剂之间的相互作用力较强,相溶性较好。正构烷烃系列的探针分子的 γ_{12}^∞ 值远大于其他系列探针,其中正十二烷与煤样间的 γ_{12}^∞ 值最大,表明正十二烷与煤样之间的相互作用力最弱。同系列探针分子中,碳链长度影响探针分子与煤样间的 γ_{12}^∞ 值,随着甲基数目的增多,与煤样间的相互作用力减弱。不同系列的探针分子与煤样之间的相互作用力强弱遵循以下规律:酯类>醇类>烯烃>芳香族>酮类>正烷烃。

2.2.2 相容性判断

计算得出不同温度下探针溶剂煤上的 Flory-Huggins 相互作用参数和质量活度系数,如表 4 所示。两种参数表征了各种溶剂与煤样之间的相互作用强度。

续表

探针溶剂	χ_{12}^{∞}					Ω_1^{∞}				
	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃
间二甲苯	3.23	2.86	2.55	0.37	1.88	120.8	83.8	61.2	43.7	31.7
1-辛烯	2.67	2.25	1.87	1.52	1.17	83.5	55.3	38.1	27.0	19.2
1-己烯	0.90	0.61	0.31	0.04	-0.23	15.3	11.5	8.6	6.6	5.2
环己烯	1.82	1.46	1.13	0.84	0.56	31.2	22.0	15.9	11.9	9.0
苯乙烯	3.53	3.21	3.31	3.09	3.58	156.1	114.4	126.7	102.6	167.9
甲醇	2.14	1.76	1.43	1.19	1.09	44.7	30.6	22.3	17.6	16.0
乙醇	2.93	2.67	2.48	2.31	1.96	98.1	76.2	63.5	53.7	38.1
异丙醇	3.66	3.24	2.91	2.79	2.43	205.9	135.3	98.0	87.5	61.6
正丁醇	0.99	0.81	0.51	0.19	-0.06	13.8	11.7	8.6	6.4	5.0

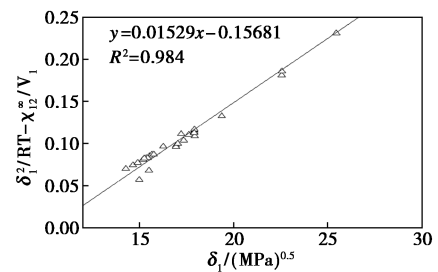
Flory-Huggins 相互作用参数 χ_{12}^{∞} 可以判断探针溶剂与待测物质之间的相容性。 χ_{12}^{∞} 越大它们之间相容性越差。一般认为, $\chi_{12}^{\infty} < 0.5$ 时, 待测物质与所选溶剂具有较好的溶解性, 该溶剂为良溶剂; $\chi_{12}^{\infty} > 1$ 时, 溶剂与待测物质具有较差的溶解性, 该溶剂为不良溶剂。质量活度系数 Ω_1^{∞} 也可用来判断待测物质-探针溶剂的溶解性能, $\Omega_1^{\infty} < 5$ 时溶剂被认为是良溶剂^[21]。

从表 4 可以看出, 二氯甲烷、四氢呋喃、甲酸甲酯、乙酸乙酯的 $\chi_{12}^{\infty} < 0.5$, 二氯甲烷、四氢呋喃的 $\Omega_1^{\infty} < 5$, 说明这 4 种探针溶剂与红沙泉煤之间具有良好的相容性, 二氯甲烷和四氢呋喃是良溶剂。1-己烯和正丁醇的 Flory-Huggins 相互作用参数值 $0.5 < \chi_{12}^{\infty} < 1$, 说明这 2 种探针溶剂与煤之间具有较好的相容性。所得结论与文献[11]中的结论相近, 且验证了前节无限稀释活度系数得出的结论, 具有一致性。

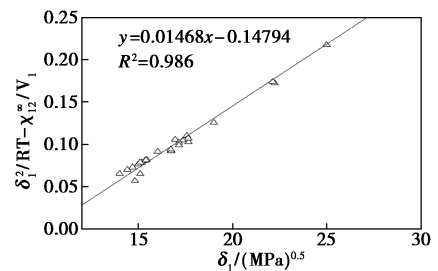
在相同温度下, 烷烃类探针溶剂的 χ_{12}^{∞} 和 Ω_1^{∞} 值较高, 酯类探针溶剂的 χ_{12}^{∞} 和 Ω_1^{∞} 值较低。依据“相似相容”原理, 酯类探针分子与其他探针分子相比更容易溶解煤, 不同探针溶剂煤溶解能力的趋势为: 酯类 > 杂原子类 \geq 醇类 \geq 烯烃类 > 苯类 \geq 酮类 > 烷烃类。

2.2.3 Hildebrand 溶解度参数

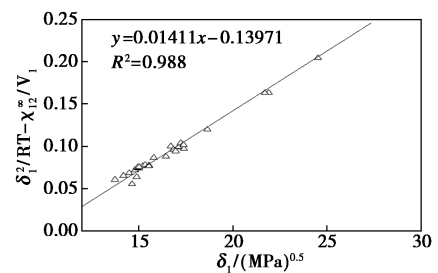
溶解度参数是衡量探针溶剂和聚合物之间的相容程度。以 $\delta_1^2/RT - \chi_{12}^{\infty}/V_1$ 对 δ_1 作图, 如图 5 所示, 再使用拟合直线的斜率和截距 (斜率: $2\delta_2/RT$, 截距: $-\delta_2^2/RT$) 计算煤的 δ_2 值, 不同的实验温度下的煤 δ_2 值如表 5 所示, 煤的 δ_2 值呈现出随温度的升高而降低的趋势, 所得的煤的溶解度参数与 Dw^[22]、Weinberg 等^[23]、Painter 等^[24] 所得的研究结果一致。因此实验结果具有一定的可靠性。



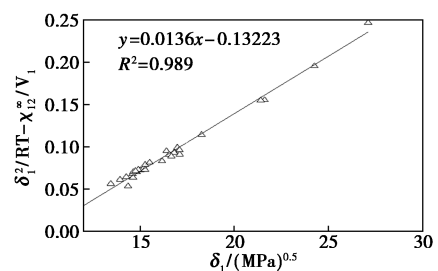
(a) 50℃



(b) 60℃



(c) 70℃



(d) 80℃

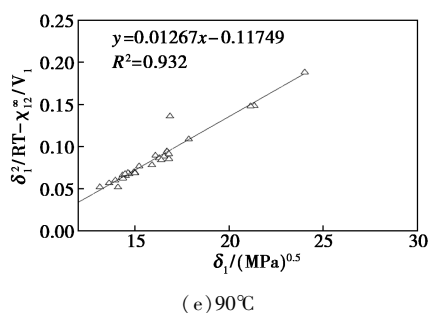
图 5 不同温度条件下 $(\delta_1^2/RT - \chi_{12}^\infty/V_1)$ 对 δ_1 作图

表 5 煤在不同实验温度下的溶解度参数

温度/°C	50	60	70	80	90
$\delta_2/MPa^{0.5}$	20.54	20.33	20.13	19.97	19.13

3 结论

本次实验采用 IGC 测定出煤在 50~90℃ 条件下的表面性质和热力学性质。通过两种不同的方法计算出表面色散自由能及 Lewis 酸碱常数。表面色散自由能随着温度的升高呈递减的趋势。Lewis 酸碱常数计算结果表明,煤表面性质偏碱性,说明表面的给予电子的能力大于表面接受电子能力。实验所得的无限稀释活度系数值随着温度的增加而减小,甲酸甲酯、乙酸甲酯、四氢呋喃、二氯甲烷、甲醇煤样上的 γ_{12}^∞ 值较小,与煤样间的相互作用力较强。Flory-Huggins 相互作用参数随着温度的升高呈现下降的趋势,二氯甲烷和四氢呋喃是良溶剂,煤的溶解度参数随着温度的升高逐渐降低。本研究成果将可为在瓦斯气体吸附方面的研究及对煤进行深加工及煤浮选提质技术提供理论依据和指导,能够更好地应用于煤的清洁生产和环境保护。

参考文献

- [1] 李仲文.不同表面活性剂对晋城无烟煤的润湿降尘机制研究[D].太原:太原理工大学,2021.
- [2] Hamieh T. Study of the temperature effect on the surface area of model organic molecules, the dispersive surface energy and the surface properties of solids by inverse gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1627: 461372.
- [3] 张夏丽.聚合物基复合材料中无机组分表面性能反气相色谱研究[D].上海:复旦大学,2008.
- [4] Voelkel A, Strzemiescka B, Adamska K, et al. Inverse gas chromatography as a source of physicochemical data[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(10): 1551-1566.
- [5] Chen Y, Wang Q, Tang J, et al. Determination of surface characteristics of epoxidized soybean oil by inverse GC[J]. Chromatographia, 2013, 76(1/2): 91-96.
- [6] Bilgi C, Fatma T. Determination of the acid/base properties of MgY and NH₄ Y molecular sieves by inverse gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1162(1): 83-89.
- [7] 贾金龙.超临界 CO₂ 注入无烟煤储层煤岩应力应变效应的实验模拟研究[D].徐州:中国矿业大学,2016.
- [8] 程燕,蒋仲安,陈仲秋,等.煤层注水中添加表面活性剂的研究[J].煤矿安全,2006,(3): 9-12.
- [9] 张劲勇,吕玉庭,吴大清.熄焦粉表面改性及对金属离子的吸附性能[J].煤炭转化,2005,28(4): 23-26.
- [10] 单晓梅,杜铭华,朱书全.活性炭表面改性及吸附极性气体[J].煤炭转化,2003,26(1): 32-36.
- [11] 潘薪羽,赵丽,马空军,等.反气相色谱法与汉森溶解度参数软件测定原煤的三维溶解度参数[J].化工学报,2017,68(12): 4494-4499.
- [12] Chen Y, Wang Q, Zhang Z, et al. Determination of the solubility parameter of ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate by inverse gas chromatography[J]. Journal of Molecular Liquids, 2013, 187(11): 246-251.
- [13] 胡定凯,马国锐,徐燕东,等.基于反气相色谱技术研究原油表面性质[J].新疆大学学报(自然科学版)(中英文),2021,38(4): 431-438.
- [14] 肖怀德,王强.反气相色谱法研究煤直接液化残渣经分级提取前后的表面性质变化[J].燃料化学学报,2018,46(7): 796-801.
- [15] Parcher J F, Weiner P H, Hussey C L, et al. Specific retention volumes and limiting activity coefficients of C₄-C₈ alkane solutes in C₂₂-C₃₆ n-alkane solvents[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1975, 20(2): 145-151.
- [16] Lavielle L. The role of the interface in carbon fibre-epoxy composites[J]. Journal of Adhesion, 1987, 23(1): 45-60.
- [17] Dorris G M, Gray D G. Adsorption of n-alkanes at zero coverage on cellulose paper and wood fibers[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1980, 77(2): 353-362.
- [18] 肖怀德,王强.反气相色谱法研究前沥青烯的表面性质[J].化工学报,2018,69(6): 2621-2626.
- [19] Jones M B, Argasinski J K. Predictors of solvent effectiveness for dissolution of coal preasphaltenes[J]. Fuel, 1985, 64(11): 1547-1551.
- [20] 倪海月,任世学,方桂珍,等.反气相色谱法与 Hansen 溶解度参数法测定聚乙烯醇溶解度参数及相关热力学性质[J].色谱,2016,34(9): 933-939.
- [21] Belov N A, Safronov A P, Yampolskii Y P. Inverse-gas chromatography and the thermodynamics of sorption in polymers[J]. Polymer Science Series A, 2012, 54(11): 859-873.
- [22] Dw V K. Chemical structure and properties of coal (X X VII): Coal constitution and solvent extraction[J]. Fuel, 1966, 45: 229.
- [23] Weinberg V L, Yen T F. 'Solubility parameters' in coal and coal liquefaction products[J]. Fuel, 1980, 59(5): 287-289.
- [24] Painter P C, Graf J, Coleman M M. Coal solubility and swelling (I): 1. Solubility parameters for coal and the Flory χ parameter[J]. Energy & Fuels, 1990, 4(4): 379-384. ■