

# 分散剂在煤水界面吸附的影响因素评述

周明松 邱学青 王卫星

(华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**分散剂在煤水界面的吸附特性直接影响水煤浆的工业应用,研究分散剂的吸附规律可揭示水煤浆体系的分散机理,并指导分散剂和煤种的匹配以及分散剂的分子设计。就影响分散剂在煤水界面吸附的因素包括煤的表面性质、分散剂的结构特征、分散剂的投加量和固含量等因素进行了讨论,认为这些影响因素主要通过改变分散剂在煤粒表面的吸附量、吸附强度和吸附层厚度来影响水煤浆的流变性和使用性。并对研究水煤浆体系吸附规律的实验手段做了展望。

**关键词:**分散剂;水煤浆;吸附

中图分类号:TQ423;TQ536

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)09-0022-04

## Review on factors affecting adsorption of dispersants in water-coal interface

ZHOU Ming-song, QIU Xue-qing, WANG Wei-xing

(College of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The industrial application of coal water slurry is affected largely by the adsorption behavior of dispersants. There are good reasons for studying the adsorption law in water-coal interface, which is a disclosure of the dispersing mechanism of coal water slurry, a theoretic guidance to match dispersants and coal and develop highly active dispersants of coal water slurry. The factors affecting the adsorption of dispersants on coal surface such as the surface nature of coal, the structural characteristics of dispersants, the concentration of dispersants and the coal content are discussed respectively. And it is concluded that these factors mainly change the adsorptive capacity, the adsorptive force, the thickness of the adsorption layer of dispersants on coal surface, and ultimately affect the rheological property and service performance of coal water slurry. And a perspective of the research method about adsorption in water-coal interface is given.

**Key words:** dispersants; coal water slurry; adsorption

分散剂是水煤浆添加剂的主要组成部分,加入少量的分散剂就能改变煤粒的表面性质,使煤粒表面被分散剂分子和水化膜包围而均匀地分散在水中。分散剂主要靠吸附和煤粒表面相互作用,它在煤水界面的吸附特性(如吸附量、吸附强度和吸附层厚度)直接影响水煤浆的流变性和使用性<sup>[1-2]</sup>,是制备高浓度低黏度水煤浆的关键。

关于吸附对分散效果所起的重要作用,早期的学者利用 DLVO 理论(Derjagin、Landau、Verwey、Overbeek 等 4 人提出的胶体稳定性理论)来解释其作用机理,他们认为颗粒的表面电动电位( $\zeta$  电位)是颗粒分散的最重要条件,只要  $\zeta$  电位提高到  $-50$  mV 就可以达到分散效果<sup>[3]</sup>。近期研究<sup>[4-6]</sup>表明,水煤浆分散体系中煤颗粒的分散是靠吸附在煤颗粒表面的分散剂产生的静电斥力和空间位阻共同作用所致。分散剂在煤水界面的吸附受多种因素的影响,通过研究这些影响因素可以指导分散剂的分子设

计,以达到分散剂与不同煤种的最佳匹配。

## 1 煤表面性质对分散剂吸附的影响

煤炭是一种具有大分子网状结构的有机岩石,煤表面具有憎水亲水官能团、微孔及矿物质,这些结构对分散剂的吸附具有重要影响。

### 1.1 煤表面亲水官能团

煤表面的含氧官能团和与之密切相关的煤的吸水性是制约低阶煤成浆性的主要因素,这些含氧官能团对阴离子型分散剂在煤表面的吸附阻碍作用最显著。

孙成功等<sup>[7]</sup>提出对于褐煤等低变质程度煤,阴离子分散剂分子以疏松方式排列在含氧官能团的外围而很难发生紧密吸附,只有少数分散剂分子能够克服煤表面含氧官能团的阻碍作用而紧密吸附在煤表面上。对于较高变质程度煤或热处理后的低变质程度煤,由于煤表面含氧官能团含量较低,产生的阻

收稿日期:2004-03-23;修回日期:2004-06-24

基金项目:广东省科技计划项目(2003A3030102)

作者简介:周明松(1980-),男,博士生;邱学青(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事可再生资源利用与精细化工方面的研究,通讯联系人,020-87114722, cexqiu@scut.edu.cn。

碍作用也较小,则以紧密排列方式吸附在煤表面。因此,对于变质程度较高的煤种,达到 Langmuir 饱和吸附态所需分散剂的最低平衡浓度较低。

Yavuz 和 Küçükbayrak<sup>[8]</sup>对褐煤样低温氧化热质后在傅里叶红外光谱 (FTIR) 谱图中发现氧化后原煤样中脂肪链经大量减少,芳香族官能团没有明显变化,C=O 增加很多。空气氧化过程中使煤样表面酸性官能团像—OH、—COOH、C=O 的数量增多,并产生碱溶性腐植酸,由于吸附到煤表面的分散剂分子部位是非极性的憎水端,所以煤表面亲水点的增加导致吸附量减少或吸附不牢,分散剂吸附效率降低,从而导致浆稳定性降低和高剪切力下浆黏度的增加。

但 N. Karatepe 用一种非离子表面活性剂 (Span-80) 处理 2 种褐煤样时发现煤样中含有越多的 C=O,煤样对 Span-80 的最低吸附量越大,他认为在对 Span-80 的吸附中,C=O 可能起主要作用<sup>[9]</sup>。

### 1.2 煤中矿物质

煤中矿物质主要有黏土矿物、硫化物、碳酸盐和硅酸盐等。这些无机矿物质有的以单独矿物相存在,有的则与煤有机骨架结构相结合,以有机金属螯合物或吸附物种的形式存在<sup>[10]</sup>。Yavuz 用萘系分散剂分别处理原煤样和除去矿物质后的煤样(处理煤),发现虽然处理煤的比表面积比原煤样的大许多,但处理煤的吸附值却比原煤样的小了许多,这说明矿物质对分散剂的吸附有促进作用。王淋和曾凡<sup>[11]</sup>在实验中也发现同一种煤不同灰分的样品,灰分高的煤制成的浆流变性和稳定性都好。

但是煤中矿物质容易溶出金属离子,压缩双电层并和浆溶液中的分散剂分子络合,降低分散剂的使用效率,使浆的黏度增加,流变性变差<sup>[12]</sup>,而且越是高价金属阳离子影响也越大。Nam-Sun Roh 等在实验中发现 3 价阳离子比 2 价阳离子增黏更显著<sup>[13]</sup>。Sakanishi 等<sup>[14]</sup>用有机酸如醋酸或甲乙氧基乙酸来预处理煤,以此打开煤表面的氧化桥键官能团和阳离子形成的网络结构,结果分散剂的吸附效率明显提高,并且对浆的热解燃烧有很大改善。此外可复配阴离子如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  来沉淀浆中的金属阳离子,并且沉淀还会堵塞煤表面的微孔而减少微孔对分散剂的吸附,提高分散剂的利用效率<sup>[15]</sup>。

### 1.3 煤的孔结构特征

煤表面大量的孔结构在分散体系中可以吸收溶剂水和小分子分散剂,影响成浆性。孙成功等<sup>[16]</sup>研究发现,煤孔体积在影响煤成浆性的能力方面差别

很大,不同变质程度煤的最高制浆浓度与中孔、大孔的有效孔体积保持较好的反比线性相关性,而与微孔的有效孔体积关系不大。但煤微孔却显著影响浆体的存储性质,其有效孔体积较大时会加速浆体软沉淀转变成硬沉淀,这是由浆体存储过程中分散介质对煤微孔进行的深层次渗透作用引起的,且这些微孔会吸附小分子分散剂而降低了分散剂的使用效率,所以增大分散剂的相对分子质量能够提高分散剂的使用效率。工业应用实践也证明聚合度较高的分散剂的分散效果明显好于聚合度较低的分散剂<sup>[17]</sup>。

## 2 分散剂结构特征对吸附的影响

分散剂通过在煤粒表面吸附来改变煤的表面性质和煤水界面结构,分散剂的主结构特征、取代基性质、亲水基团及聚合度对它在煤表面的吸附有重要影响,其分子结构和煤表面存在一定的匹配规律。

### 2.1 分散剂分子结构

分散剂的主体结构为多核芳烃时对制浆有利<sup>[18]</sup>。黄仁和与曾凡<sup>[19]</sup>借助 FTIR 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等实验手段研究 3 种典型的分散剂 (1# 为非离子型,其中憎水基含有 3 个芳香环,亲水基为聚氧乙烯链;2# 为萘磺酸甲醛缩合物;3# 为聚羧酸盐)在煤表面的吸附性能,发现分散剂在煤表面吸附的强弱顺序为 2# > 1# > 3#,而且 2# 除了物理吸附外还有很强的化学吸附,三者煤表面的吸附膜厚度分别为 1# 大于 10 nm,2#、3# 接近 4 nm。在这 3 种分散剂中,1# 降黏作用最好,2# 制浆稳定性最好。这是由于憎水基为多核芳烃的分散剂由于和煤粒表面的结构相似,从而吸附率高,分散性好,制浆黏度低,非离子型分散剂由于具有长的亲水聚氧乙烯链,所以吸附膜厚度最大,稳定性最好。

分散剂的主体取代基为甲基时,水煤浆的成浆性最好,苄基次之<sup>[18]</sup>。甲基取代基的给电子性有利于其在煤粒表面的吸附,而苄基取代基则由于煤表面羧基、酚羟基等基团的空间位阻而影响其在煤粒表面的吸附<sup>[20]</sup>。

### 2.2 分散剂分子聚合度

随着聚合度的增大,分散剂在煤粒表面的吸附性增强。戴郁菁等<sup>[21]</sup>在研究不同相对分子质量的 NDF(一种萘系添加剂)对水煤浆分散降黏作用时发现,相对分子质量太小的 NDF 分散降黏作用很差,随着相对分子质量的增大,分散降黏作用逐渐变好,当 NDF 的数均相对分子质量为 1 万 ~ 2 万时分散降

黏作用最好,但相对分子质量过大时,浆的表现黏度增大。另有文献<sup>[22-23]</sup>指出,用腐植酸的不同组分作水煤浆添加剂制浆时,发现腐植酸组分中相对分子质量较大的棕腐酸和黑腐酸的分散性能明显优于分子质量较小的黄腐酸和黄棕腐酸,棕腐酸的分散性能最佳。

本课题组在研究木质素磺酸盐作为水煤浆添加剂时也发现,当木质素磺酸盐的相对分子质量为 1 万~5 万时,分散稳定性最好。

### 3 药剂投加量对吸附的影响

对于不同类型的分散剂,随着分散剂投加量的增加,吸附规律会发生变化。

Tiwari 等<sup>[1]</sup>用萘系分散剂制浆时发现随着分散剂投加量的增加,浆的黏度达到最低,当继续投加时黏度反而增加。

Tadros 等<sup>[2]</sup>用木质素系阴离子分散剂制浆时,浆的黏度随分散剂投加量的增加而降低;用非离子表面活性剂制浆时,浆的黏度随投加量的增加而升高,但超过一个临界值后,浆黏度急剧降低。这主要是由于阴离子分散剂以憎水端与煤粒表面吸附,亲水端伸向水中,随着投加量的增加而吸附量增多,分散更好;非离子分散剂投加量较少时以亲水的聚氧乙烯链和煤粒表面吸附,憎水部分朝向溶液,所以容易产生絮凝,当投加量超过一个临界值后,吸附反向,以亲水的聚氧乙烯链朝向溶液,达到分散效果。

## 4 影响分散剂吸附的其他因素

### 4.1 pH 值

水煤浆的自然 pH 值都在偏酸的范围,工业制浆中常把 pH 值调到偏碱性范围内以增强浆的静态稳定性<sup>[24]</sup>。Yavu 和 Kütükbayrak<sup>[25]</sup>用 3 种不同煤化程度的煤样研究不同 pH 值下煤样对分散剂的吸附时发现,在低 pH 值下得到最高的吸附量,特别是当分散剂浓度较高时效果更明显;并且发现原褐煤浆在自然 pH 值(略小于 4)时具有最高的吸附量,这对阳离子分散剂和非离子分散剂都具有相似的结果。这里可能是由于低 pH 值下煤表面的带电官能团如  $-O^-$ 、 $-COO^-$  和  $H^+$  结合生成不带电的  $-OH$ 、 $-COOH$ ,减少了煤粒和分散剂之间的电性斥力,从而有利于分散剂分子的吸附。

### 4.2 煤的粒径分布

水煤浆的质量分数相同时,煤的粒径越小,浆体的黏度越高,所能达到的最高成浆浓度越低,稳定性

也越好。细煤粒在浆中的作用主要是增加浆体的黏度,以提高浆的稳定性<sup>[26]</sup>。Yavu 用平均粒径不同的 2 种煤样做吸附试验,比表面积分别为  $12.50 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $4.30 \text{ m}^2/\text{g}$ ,对一种萘系阴离子分散剂吸附表明,粒径小的煤样吸附量远大于粒径大的煤样<sup>[8]</sup>。

### 4.3 搅拌速度和搅拌时间

搅拌使浆中煤粒和分散剂分子的碰撞几率增大,增加了分散剂的吸附速率。Yavuz 等用褐煤制浆,分别以 500 r/min 和 1 000 r/min 的剪切速率搅拌 6 h,结果显示分散剂的吸附行为并不随剪切速率的变化而有明显变化,分散剂在煤颗粒上的吸附在 1 h 内就能快速达到吸附平衡,以后随着时间的延长吸附量增加很少。但是如果如果没有搅拌存在,则需要很长时间才能达到吸附平衡。

### 4.4 温度

非离子表面活性剂在浊点附近时具有最大表面活性,所以温度升高,非离子分散剂的活性提高,更易吸附到煤粒表面。阴离子分散剂的吸附量也会随着温度的改变而改变,Mishra 等<sup>[27]</sup>研究烷基苯磺酸钠在原煤表面的吸附时发现,在临界胶束浓度前后出现 2 个吸附平台,温度的变化会引起临界胶束浓度的改变,从而引起煤粒对阴离子表面活性剂的吸附量变化。

## 5 展望

分散剂在煤粒表面的吸附规律是指导分散剂的分子设计,研究分散剂与煤质匹配规律的关键。目前普遍认为分散剂吸附在煤粒表面,提高了煤颗粒表面的亲水性,增加颗粒间静电斥力,增大了空间位阻效应,对水煤浆分散体系的机理研究还处于一种猜想和假说的基础之上,特别是对于吸附的研究不够,研究方法粗糙,因此关于水煤浆分散剂的设计以及和煤种的匹配多是经验性和半经验性的。

随着其他科学领域的迅猛发展,许多先进的仪器设备被应用于化工研究领域,一些传统的研究方法正面临一场革命,许多理论出现更进一步的发展。例如 Vithayaveroj 等<sup>[28]</sup>用原子力显微镜(AFM)来直观研究金属离子的吸附对  $\text{SiO}_2$  胶粒间作用力的影响时发现,当 2 个粒子的间距超过约 10 nm 时,粒子间作用力趋向于零,这对吸附膜的空间位阻作用给予了充分的证明。因此,在水煤浆领域,也需应用新的实验仪器和实验方法,研究所有影响分散剂吸附的因素,把吸附分散机理研究透彻,切实做到指导分散剂的开发。

## 参考文献

- [1] Tiwari K K, Basu S K, Bit K C, *et al.* [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 85(1):31-42.
- [2] Tadros Th F, Taylor P, Bognolo G. [J]. *Langmuir*, 1995, 11(12):4678-4684.
- [3] Alfred University Research Foundation Inc. Coal-water slurry and method for its preparation[P]. US 4282006, 1981-08-04.
- [4] 曾凡, 黄仁和. [J]. *中国矿业大学学报*, 1995, 24(2):20-25.
- [5] 孙成功, 李保庆, 尉迟唯, 等. [J]. *燃料化学学报*, 1996, 24(4):323-329.
- [6] Vithayaveroj V, Yiacoumi S, Tsouris C. [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2003, 24(3-4):517-525.
- [7] 孙成功, 吴家珊, 李保庆. [J]. *燃料化学学报*, 1995, 23(3):248-253.
- [8] Yavuz R, Küçükbayrak S. [J]. *Powder Technology*, 2001, 119(2-3):89-94.
- [9] Karatepe N. [J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(8):1275-1284.
- [10] 埃利奥特. 煤利用化学(上)[M]. 徐晓, 吴奇虎译. 北京: 化学工业出版社, 1991. 334.
- [11] 王淋, 曾凡. [J]. *煤炭加工与综合利用*, 1998, (3):18-21.
- [12] 孙成功, 谢业雄, 李保庆. [J]. *燃料化学学报*, 1997, 25(2):130-134.
- [13] Roh Nam-Sun, Shin Dae-Hyun, Kim Dong-Chan, *et al.* [J]. *Fuel*, 1995, 74(9):1313-1318.
- [14] Sakanishi K, Watanabe I, Nonaka T, *et al.* [J]. *Fuel*, 2001, 80(2):273-281.
- [15] 张卫华, 李龙海. [J]. *江苏煤炭*, 2002, (1):18-19.
- [16] 孙成功, 李保庆, 尉迟唯. [J]. *燃料化学学报*, 1996, 24(5):434-439.
- [17] 孙慈忠. [J]. *精细与专用化学品*, 2002, (8):17-19.
- [18] 李永晰, 李保庆, 陈诵英, 等. [J]. *燃料化学学报*, 1997, 25(3):247-252.
- [19] 黄仁和, 曾凡. [J]. *煤炭转化*, 1997, 20(1):59-65.
- [20] 寿崇琦, 赵春宾, 贾海波. [J]. *日用化学工业*, 2003, 33(2):120-124.
- [21] 戴郁菁, 何其慧, 谢力, 等. [J]. *精细化工*, 1999, 16(增刊):195-198.
- [22] 潘相卿, 曾凡, 傅晓燕. [J]. *煤炭转化*, 1999, 22(1):38-42.
- [23] 潘相卿, 曾凡, 鲁育新, 等. [J]. *煤炭科学技术*, 1998, 26(11):5-7.
- [24] 朱宗军, 邓成刚, 李方柱, 等. [J]. *洁净煤技术*, 2001, 7(2):22-23.
- [25] Yavuz R, Küçükbayrak S. [J]. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42(18):2129-2137.
- [26] 李静, 董慧茹, 刘国文. [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2002, 29(1):93-95.
- [27] Mishra S K, Kanungo S B, Rajeev. [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 267(1):42-48.
- [28] Vithayaveroj V, Yiacoumi S, Tsouris C. [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2003, 24(3-4):517-525. ■

## 大型石油、天然气和煤化工及新型催化关键技术 国家重大产业技术开发专项

### 1 石油化工

**重点开发内容:**清洁汽油生产技术,重点是降低催化裂化汽油硫和烯烃含量技术,催化汽油后处理技术和高辛烷值汽油组分生产技术;清洁柴油生产技术,重点是降低柴油硫含量技术,提高十六烷值、加氢精制与改质技术;重油深度加工技术;炼化一体化技术,重点是重质油催化裂化多产丙烯技术,重质原料生产乙烯技术,乙烯裂解、分离技术及装备;三大合成材料生产关键技术,重点是单体生产技术和聚合成套技术。

**预期目标:**汽、柴油质量基本达到欧Ⅲ标准,炼油总体技术达到国际水平;形成依靠自有技术建设大型现代化乙烯厂的能力,使石化主体技术接近国际水平,部分技术达到国际先进水平。

### 2 天然气化工

**重点开发内容:**天然气部分氧化制合成气新催化剂、新工艺一体化技术开发;费托合成液态烃,重点开发合成气经费托合成制取高附加值的重质烃。

**预期目标:**以合成气制备为突破点,配套进行合成气制甲醇、合成油两大技术的研究开发,完成中试放大,形成具有自主知识产权的成套技术,使我国天然气

化工的主体技术水平接近国际水平。

### 3 煤化工

**重点开发内容:**大型、高效煤的气化技术开发,突破一氧化碳转化、净化、催化合成等关键共性技术;“多联产”技术开发;煤及焦炉、高炉气制甲醇和二甲醚大型化技术开发;碳一化工下游产品及技术开发;煤化工及碳一化工领域新催化、新分离技术开发。

**预期目标:**开发具有自主知识产权的大型化、高效率、低成本和对煤种适应性强的气化技术,形成工业示范,总体水平达到国际先进水平;完善流化床气化技术开发,为一大批中小合成氨厂的技术改造提供先进气化技术。具备依靠以煤为原料建设大型甲醇、二甲醚、醋酸的技术能力。

### 4 新型催化技术

**重点开发内容:**合成氨工业节能型新型催化工艺技术的开发;大吨位重要精细化学品合成新型催化工艺技术开发;生物催化产业化技术的开发。

**预期目标:**催化核心技术达到国际领先水平;形成工业示范,总体技术达到国际先进水平。

(详情见国家发改委发改办[2004]1225号文)