

生物质表面活性剂对低阶煤脱水性能影响及作用机理研究

刘明普,林梦宇,胡善沛,由晓芳,李琳

(山东科技大学 化学与生物工程学院,山东 青岛 266590)

摘要:研究了环境友好的生物质表面活性剂——腰果酚聚氧乙烯醚 9(cashew phenol polyoxyethylene ether 9, BGF-9)对低阶煤脱水性能的影响,并对其作用机理进行探讨。在低阶煤泥脱水过程中加入 BGF-9,单位吸附量为 4.934 mg/g 时;与直接脱水相比,煤泥含水率降低 13.57%。吸附研究发现,BGF-9 在低阶煤泥表面的吸附过程符合 Langmuir 吸附模型,氢键是其主要驱动力,符合准二级动力学方程,受颗粒内扩散与液膜扩散联合作用。润湿性研究表明,吸附后煤-水体系黏附功降低、稳定性下降,有利于低阶煤脱水。傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱分析表明,BGF-9 通过吸附覆盖了低阶煤表面的含氧官能团及部分石英为主的无机矿物,提高了疏水性,从而有利于提高低阶煤的脱水性能。

关键词:腰果酚聚氧乙烯醚;低阶煤;吸附;含水率;润湿性

中图分类号:TD926

文献标志码:A

Effect of biomass surfactant on dehydration performance of low-rank coal and its mechanism

LIU Mingpu, LIN Mengyu, HU Shanpei, YOU Xiaofang, LI Lin

(College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology,
Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: In this paper, the effect of cashew phenol polyoxyethylene ether 9 (BGF-9), an environmentally friendly biomass surfactant, on the dehydration performance of low-rank coal and its mechanism of action were studied. BGF-9 was added in the dehydration process of low-rank slime. Compared with direct dehydration, the slime moisture content decreased by 13.57% when the unit adsorption capacity was 4.934 mg/g. Adsorption studies have found that the adsorption process of BGF-9 on the low-rank slime surface conforms to the Langmuir adsorption model and hydrogen bond is the main driving force, and that the adsorption kinetic process conforms to the quasi-second-order kinetic equation and is subject to the joint action of intracellular diffusion and liquid film diffusion. The wettability study shows that the adhesion and stability of coal-water system decrease after adsorption, which is beneficial to the dehydration of low-rank coal. Fourier transform infrared (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses show that by absorbing the inorganic minerals mainly containing oxygen functional groups and part of gangue quartz on the surface of low-rank coal, BGF-9 improves the hydrophobicity and thus the dehydration performance of low-rank coal.

Key words: cashew phenol polyoxyethylene ether; low-rank coal; adsorption; moisture content; wettability

收稿日期:2020-08-21

基金项目:国家自然科学基金项目(51904174,52074175);山东省高等学校青创科技支持计划项目(2020KJD001);中国博士后科学基金项目(2019M662403)

作者简介:刘明普(1996—),男,山东聊城人,硕士研究生,主要从事矿物(煤)脱水的研究。

李琳(1983—),男,山东烟台人,教授,博士,主要从事矿物(煤)分选理论、矿物资源综合利用、矿山环境治理的研究,本文通信作者。E-mail: lilin_1983123@sdust.edu.cn

随着煤炭不断开采,低阶煤占煤炭总储量的比重越来越大,我国低阶煤探明储量已经占煤炭总探明储量的 55%^[1]。由于低阶煤变质程度较低,其表面含有大量的毛细微孔,仅通过传统的压滤、甩干等机械方法很难将其中的水分去除,导致多数选矿厂为使产品达标大大延长过滤时间,增加了选矿成本。煤泥中含有较高的水分,产品无法长期保存,运输成本较高;且煤泥含水率高,热值较低,在使用过程中会形成水蒸气,对设备造成损坏^[2]。为了改善煤泥表面性质,降低煤泥含水率,国内外学者开展了大量研究。平安等^[3]通过研究表面活性剂与浮选精煤的脱水机理发现,加入表面活性剂后,难脱水浮选精煤的滤液表面张力明显下降。朱慧娟^[4]对比不同表面活性剂对粗煤泥脱水效果的影响,发现 6 种表面活性剂对低阶煤脱水都有着良好的效果。闫奋飞等^[5]发现非离子表面活性剂失水山梨糖醇脂肪酸酯 80(polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester80, Span-80)在细粒煤过滤上起着良好作用,其复配药剂作为助滤剂出现了协同效应。任晓汾等^[6]研究发现,当药剂用量为 500 g/t 时,十六烷基三甲基溴化铵(hexadecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)可降低滤饼水分 4.2%。黄鲁华^[7]通过把不同离子类型的表面活性剂和不同价态的无机盐复配,发现非离子型表面活性剂和油酸钠复配脱水效果最好。李玉霞等^[8]发现非离子表面活性剂硅油添加量 20 g/t 时,细粒煤中水的含量下降了 4.1%。Nkolele^[9]将阴离子表面活性剂加在煤表面,发现在较低浓度下增加表面活性剂的添加量,在一个非常小的浓度范围内,表面活性剂的滞留水分首先急剧增加,然后立即急剧下降。贺萌等^[10]研究非离子表面活性剂在低阶煤表面的吸附特性及其对润湿性的影响,认为非离子表面活性剂有利于低阶煤表面疏水性的提高。上述研究表明,表面活性剂在改善煤泥表面性质上效果良好,但是由于大部分的表面活性剂不易降解,对环境有着严重的污染^[11]。

腰果酚聚氧乙烯醚是一种由腰果酚生产的非离子表面活性剂,主要源自腰果壳液。与传统的石油酚类表面活性剂相比,腰果酚聚氧乙烯醚可以由生物降解并且可再生,具有环境友好的特点。赵雪华等^[12]研究了腰果酚聚氧乙烯醚 10(cashew phenol polyoxyethylene ether 10, BGF-10)的表面性能,发现在 25 ℃时,其临界胶束浓度为 6.09×10^{-6} mol/L,最低表面张力为 38.08 mN/m。John 等^[13]通过比较壬基酚聚氧乙烯醚、腰果酚聚氧乙烯醚、葡萄糖的生物降解性能发现,壬基酚聚氧乙烯醚几乎未降解,腰果酚聚氧乙烯醚降解性能与葡萄糖相当。朱会苏等^[14]发现与烷基苯磺酸钠(sodium alkylbenzenesulfonate, LAS)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(sodium alcohol ether sulphate, AES)等表面活性剂相比,腰果酚聚氧乙烯醚生物降解迅速,降解率在 95%以上。蔡香^[15]通过合成腰果酚基高温染色剂发现,与传统染色剂相比,腰果酚基染色剂具有可降解、起泡性好、钙皂分散力好的优点,是替代烷基酚聚氧乙烯醚(alkylphenol ethoxylates, APEO)的理想选择。胡芳^[16]合成了饱和腰果酚聚氧乙烯醚,发现饱和的腰果酚聚氧乙烯醚与壬基酚聚氧乙烯醚(polyoxy ethylene nonyl phenyl ether, TX-10)相比具有更好的乳化性能。王凤等^[17]研究了腰果酚聚氧乙烯醚复配脱墨剂浮选办公废纸,发现腰果酚聚氧乙烯醚与多数常见的表面活性剂复配且复配性能优异。上述研究表明,腰果酚聚氧乙烯醚具有良好的表面性质,降解速度快,降解率高,环境友好,是一种新型的环境友好型表面活性剂。选用腰果酚聚氧乙烯醚 9(BGF-9)作为表面活性剂,研究 BGF-9 在低阶煤表面的吸附特性以及其降低煤泥含水率的应用性能及机理。

1 试验部分

1.1 原煤性质分析

试验煤样为神东集团大柳塔煤矿的低阶煤,其工业分析及元素分析如表 1 所示。

表 1 工业分析及元素分析
Tab. 1 Coal industrial analysis data and element analysis

工业分析				元素分析				
M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	FC_{daf}	C	H	N	S	O
7.18	6.93	28.36	57.53	73.52	4.17	0.91	0.73	20.67

从表1可以看出,煤样的空气干燥基灰分(A_{ad})为6.93%,属于低灰分煤,水分(M_{ad})为7.18%,干燥无灰基挥发分(V_{daf})含量为28.36%,固定碳含量(FC_{daf})为57.53%。煤中挥发分含量较高,说明其变质程度较低,按GB/T 17607—1998《中国煤层煤分类》分类,属于长焰煤-不黏煤。煤中硫分(S)为0.73%,根据GB/T 15224.2-94《煤炭质量分级 煤炭硫分分级》分类,属于低硫分煤。

1.2 试验试剂

所使用的试剂为山东优索化工科技有限公司生产的化学纯生物基非离子表面活性剂腰果酚聚氧乙烯醚,其结构式如图1所示。

1.3 试验方法

1.3.1 脱水试验

配制一系列浓度的BGF-9溶液,用移液管移取50 mL不同浓度溶液与称量好的2.000 0 g煤于锥形瓶中,25 °C下恒温振荡器里振荡12 h,随后采用SHK-IIIS循环水式多用真空泵在-0.1 MPa下抽滤,将抽滤后的煤称重记录,然后放入60 °C的烘箱中烘干至恒重。

1.3.2 吸附试验

配制一系列不同浓度的BGF-9溶液,称取0.500 0 g煤样放入锥形瓶中,而后加入50 mL BGF-9溶液于锥形瓶中摇匀。将混合好的溶液恒温振荡12 h后取出,抽滤,滤液用SP-756型紫外可见分光光度计测其吸光度。

1.3.3 分析表征

1) 用DSA30型光学接触角测量仪(Kruss DSA30)对脱水后的煤样进行接触角分析,接触角测量范围0~180°,界面张力测量范围0.1~2 000 mN/m。

2) 用Nicolet iS50 FT-IR型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared, FTIR),采用KBr压片法,压力10 MPa,压片时长1 min,对吸附前后的煤表面进行FTIR分析,测定波数4 000~400 cm^{-1} 的红外光谱。

3) 用ESCAL-AB250Xi型X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对原煤以及脱水后的煤表面进行C、O、N、Si元素宽扫判断其表面元素组成。其测试激发光源为单色化铝阳极靶(AlK_{α}),束斑大小为500 μm ,分析室真空度 5×10^{-8} Pa,宽程扫描通过能量50 eV,分辨率为1 eV。

2 试验结果及讨论

2.1 脱水试验

低阶煤含水量的高低是影响低阶煤品质的一个重要参考指标,加入不同浓度的BGF-9溶液后低阶煤脱水试验结果如图2所示。

从吸附后煤中含水率变化可以看出,加入BGF-9后,低阶煤煤泥含水率随着吸附量的增加先下降后上升,再下降,随后趋于稳定。当吸附量较小时,煤泥含水率先下降,单位吸附量为4.934 mg/g时,含水率降到最低值,降低了13.57%,这可能是因为表面活性剂含量较低时,溶液中的表面活性剂分子吸附覆盖在低阶煤表面,降低了煤表面含氧官能团的数量,从而使低阶煤疏水性提高,煤泥含水率下降。随着表面活性剂浓度的提高,大量的表面活性剂分子在低阶煤表面堆积,使得煤表面的表面活性剂分子的亲水基朝向水相,亲水性变强,导致煤泥含水量提高。当表面活性剂的浓度达到一定程度后,表面活性剂分子在煤表面的吸附达到饱和,溶液中多余的表面活性剂开始形成胶束,降低了溶液中游离表面活性剂的数量,进而使得煤样的含水率下降。

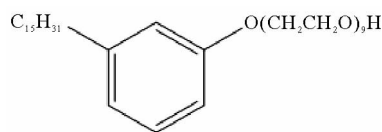


图1 腰果酚聚氧乙烯醚9(BGF-9)的结构分子式

Fig. 1 Structural molecular formula of cashew phenol polyoxyethylene ether 9 (BGF-9)

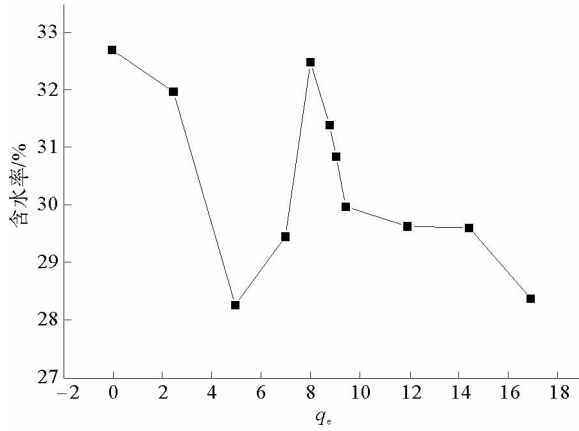


图2 吸附后煤中含水率变化图

Fig. 2 Water content change diagram of coal after adsorption

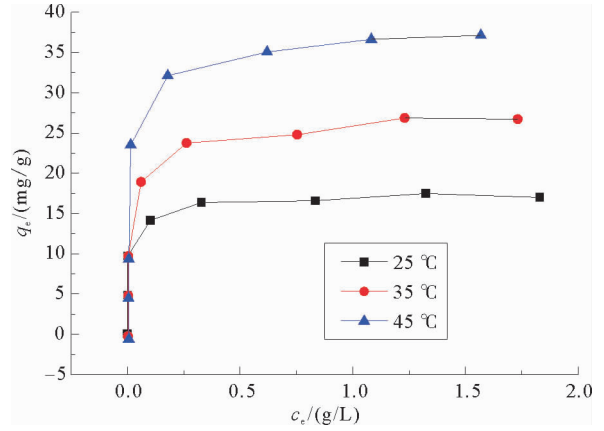


图3 不同温度下 BGF-9 在低阶煤样表面吸附等温线

Fig. 3 Isothermal curves of BGF-9 adsorption on the surface of low-order coal samples at different temperatures

2.2 吸附等温线

BGF-9 在低阶煤样表面的吸附等温线如图 3 所示。从图 3 中能够看出,当温度为 25、35 和 45 °C 时,平衡吸附量分别为 17.00、26.71 和 37.12 mg/g。随着温度的升高,BGF-9 的平衡吸附量逐渐增大,由此可以看出温度是影响 BGF-9 吸附的一个重要因素。当温度升高时,表面活性剂分子运动加剧,BGF-9 中的聚氧乙烯基更容易和低阶煤表面结合。

为进一步了解 BGF-9 在低阶煤表面的吸附行为,采用 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程进行拟合。

Langmuir 吸附模型的表达式为:

$$q_e = \frac{K_L q_m c_e}{1 + K_L c_e} \quad (1)$$

式中: c_e 为 BGF-9 的平衡吸附浓度, g/L; q_e 为 BGF-9 的平衡吸附量, mg/g; q_m 为单分子层饱和和吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg。将其表达式恒等变形后,可得到其线性形式为:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{K_L c_e} \quad (2)$$

Freundlich 等温吸附方程的数学表达式为:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (3)$$

其中: n 为 Freundlich 吸附方程的常数; K_F 为 Freundlich 等温吸附常数。将表达式恒等变形后,得到其线性表达式:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln K_F \quad (4)$$

由表 2 拟合参数可以看出,25、35、45 °C 时,Langmuir 吸附方程拟合的相关系数 R^2 均为 0.99,大于 Freundlich 吸附方程拟合的相关系数,说明低阶煤对 BGF-9 的吸附规律符合 Langmuir 吸附方程。

2.3 吸附热力学研究

以图 3 中的吸附试验数据为基础,分别计算了吉布斯自由能 ΔG 、焓变 ΔH 和熵变 ΔS 3 个热力学参数,计算公式为:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (7)$$

式中:摩尔气体常数 $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 是绝对温度, K ; K 为平衡常数, 由 Langmuir 吸附方程计算得到。

表 2 BGF-9 吸附等温线拟合参数

Tab. 2 BGF-9 adsorption isotherm fitting parameters

$T/^\circ\text{C}$	Langmuir			Freundlich		
	$q_e/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2	n	K_F	R^2
25	17.51	38.93	0.99	9.57	17.17	0.73
35	26.40	40.31	0.99	5.76	26.09	0.86
45	35.93	88.18	0.99	4.45	41.22	0.79

由表 3 热力学参数可以看出, 随着温度的上升, BGF-9 在低阶煤表面吸附的 ΔG 的绝对值逐渐增高, 说明升温有利于吸附的进行。 ΔG 均为负值, 说明吸附过程是一个自发的过程; $\Delta H > 0$, BGF-9 在低阶煤表面的吸附是吸热过程; $\Delta S > 0$, 吸附过程是熵增过程。 ΔH 为 31.92 kJ/mol , 说明该吸附为物理吸附^[18]。静电吸附作用、范德华

表 3 热力学参数

Tab. 3 Thermodynamic parameters

$T/^\circ\text{C}$	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S/(\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol}))$
25	-8.19	31.92	0.13
35	-8.55	31.92	0.13
45	-10.91	31.92	0.13

力、疏水力和氢键通常被认为是表面活性剂在固/液界面发生物理吸附的主要驱动力^[19]。一般范德华力的吸附热为 $4 \sim 10 \text{ kJ/mol}$, 疏水力的吸附热约为 5 kJ/mol , 氢键的吸附热为 $2 \sim 40 \text{ kJ/mol}$, 通过比较不同作用力的吸附热范围可以看出, BGF-9 在低阶煤表面的吸附主要受氢键作用控制^[20]。

2.4 吸附动力学研究

为了进一步解释 BGF-9 在低阶煤表面的吸附行为, 采用准一级动力学方程和准二级动力学方程对吸附动力学数据进行拟合。准一级动力学方程的线性表达式为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t, \quad (8)$$

准二级动力学方程的线性表达式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (9)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g ; K_1 为准一级速率常数; K_2 为准二级速率常数。准一级动力学方程和准二级动力学方程的直线拟合曲线如图 4 和图 5 所示。

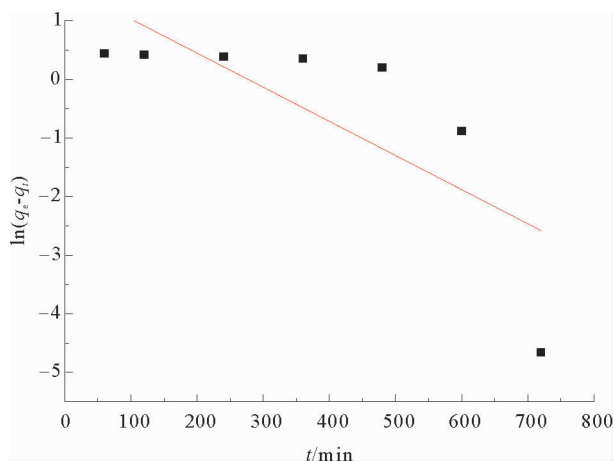


图 4 准一级动力学方程拟合图

Fig. 4 Fitting diagram of quasi-first-order dynamic equation

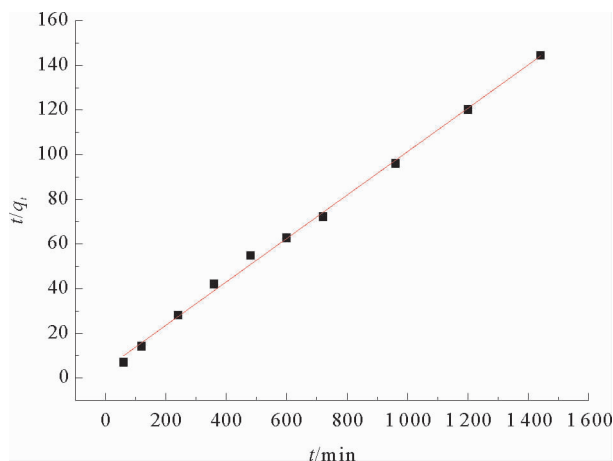


图 5 准二级动力学方程拟合图

Fig. 5 Fitting diagram of quasi-second-order kinetic equation

表 4 吸附动力学参数
Tab. 4 Adsorption kinetic parameters

$q_e / (\text{mg/g})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_{e1} / (\text{mg/g})$	k_1	R^2	$q_{e2} / (\text{mg/g})$	k_2	R^2
9.970 0	5.010 8	0.005 8	0.496 9	10.284 9	0.002 3	0.997 3

由表 4 可以看出,在 35 ℃ 条件下,准二级动力学方程的相关系数为 0.997 3,吸附过程符合准二级动力学方程。

为了探究 BGF-9 在低阶煤表面吸附过程的吸附控制步骤,分别用颗粒内扩散模型和液膜扩散模型对吸附动力学数据进行拟合。颗粒内扩散模型的数学表达式为:

$$q_t = K_{\text{id}} t^{0.5} + I, \quad (10)$$

液膜扩散模型的数学表达式为:

$$\ln(1 - F) = -K_{\text{f}} t + A. \quad (11)$$

式中: K_{id} 为颗粒内扩散系数, $\text{mg}/(\text{min}^{0.5} \cdot \text{g})$; $F = q_t/q_e$, mg/g ; t 为吸附时间, min ; K_{f} 为液膜扩散速率常数, min^{-1} ; I 、 A 为常数。其拟合结果如图 6、图 7 所示。

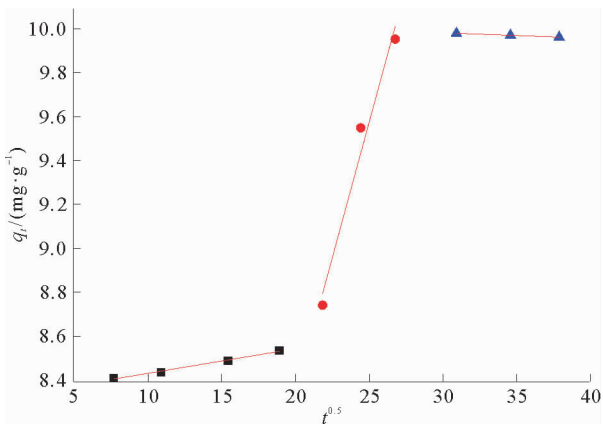


图 6 颗粒内扩散模型拟合图

Fig. 6 Fitting diagram of particle diffusion model

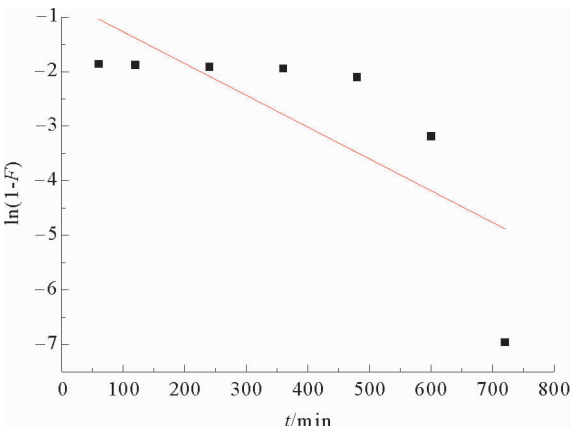


图 7 液膜扩散模型拟合图

Fig. 7 Fitting diagram of liquid film diffusion model

从颗粒内扩散模型的拟合结果来看,颗粒内扩散模型符合三段拟合,由于颗粒内扩散不过原点,说明吸附过程除了颗粒内扩散控制之外,还受其他方式的控制。图中第一段斜率较小,说明吸附开始阶段,低阶煤对表面活性剂的吸附较慢,主要以颗粒内扩散为主;第二段斜率较大,说明随着吸附时间的增长,表面活性剂在煤表面开始快速吸附,这期间主要以液膜扩散为主;第三段斜率又开始趋于平缓,说明随着吸附时间的变长,吸附接近终点,其扩散类型主要以颗粒内扩散为主。

由液膜扩散拟合的结果可以看出,单纯的液膜扩散并不能很好地解释 BGF-9 在低阶煤表面的吸附扩散过程。由于拟合曲线不过原点,说明液膜扩散是吸附速率的限制因素^[21]。因此 BGF-9 在低阶煤表面的吸附动力学过程是颗粒内扩散和液膜扩散的联合作用。

2.5 润湿性能

低阶煤被 BGF-9 润湿前后的接触角如图 8 所示。接触角从 47.12°增加到 63.19°,说明添加表面活性剂提高了低阶煤的表面疏水性。

黏附功通常是指液相从固相界面分离所需要的单位面积功。通过分析黏附功的变化,可以直观地看出吸附前后煤-水体系的稳定性。

Dupre 方程^[22]的一阶线性表达式为:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - W_{sl} \quad (12)$$

Yong 方程^[23]的一阶线性表达式为:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (13)$$

将两式联立,就可得到黏附功的一阶线性表达式:

$$W_{sl} = \gamma_{lg} (1 + \cos \theta) \quad (14)$$

从表 5 可以看出,在添加 0.4 g/L BGF-9 后,其黏附功从 122.34 降至 105.64 mJ/m²,说明加入表面活性剂之后,煤-水体系的黏附功能下降,表面活性剂降低了低阶煤与水脱离所需要的能量,煤-水体系的稳定性降低,有利于提高低阶煤泥的脱水效果。

2.6 FTIR 分析

低阶煤吸附前后的 FTIR 图谱如图 9 所示。在 3 400~3 600 cm⁻¹ 处的 3 个吸收峰由醇、酚的羟基(—OH)的伸缩振动形成;吸附前后 2 345.90 cm⁻¹ 附近的吸收峰一般是由羧基(—COOH)振动形成;在 1 610~1 640 cm⁻¹ 处的两个吸收峰由羧基(—C=O)与羟基(—OH)形成的氢键共振、羧基(—C=O)的伸缩振动形成;1 504.79、1 454.95、1 434.66 cm⁻¹ 处出现的吸收峰由芳香碳碳键(C=C)、亚甲基(—CH₂—)、甲基(—CH₃)伸缩振动(芳香骨架振动)形成。

对比原煤与吸附后煤样的红外谱图,吸附后煤样在 1 010.09 cm⁻¹ 处的乙烯基醚的碳氧键(C—O)振动峰峰强度变大,说明 BGF-9 吸附在了低阶煤的表面。

2.7 XPS 分析

XPS 是研究低阶煤表面元素组成的有效手段,可以判断吸附前后煤表面元素变化情况。XPS 宽程扫描的低阶煤吸附前后结果如图 10 所示。N_{1s}、Si_{2p}、C_{1s} 和 O_{1s} 为 100% 计算煤表面的元素含量,结果见表 6。

XPS 宽扫结果表明,经过吸附,煤表面 C 元素的摩尔分数从 72.01% 增加到 73.09%,O 元素的摩尔分数从 23.33% 减少到 22.88%,Si 元素的摩尔分数从 3.24% 减少到 2.72%。加入表面活性剂后,一部分 BGF-9 覆盖了低阶煤的表面,使得吸附后煤泥的表面润湿性发生变化,这可能是 BGF-9 覆盖了低阶煤表面的含氧官能团以及部分石英为主的无机矿物^[24],提高了疏水性,有利于提高脱水效率。

XPS 窄扫分析结果如图 11 和表 7 所示,可以看出,在加入 BGF-9 后,低阶煤中 C—C/C—H 含量从 76.26% 下降为 72.12%、C=O 含量从 6.14% 下降到 2.90%、O=C—O 含量从 4.77% 下降到 3.91%,说明 BGF-9 地改变了低阶煤表面含氧官能团的含量。因 BGF-9 中含有较多的酚碳和醚碳^[25],加入 BGF-9 后,C—O 键含量增多。吸附后,低阶煤表面的部分 C=O 键和 O=C—O 键被 BGF-9 所覆盖,从而导致低阶煤



图 8 吸附前后的煤样接触角

Fig. 8 Coal sample contact angle before and after adsorption

表 5 吸附前后低阶煤的接触角与黏附功

Tab. 5 Contact angle and adhesion work of low-rank coal before and after adsorption

样品	$\theta/(^\circ)$	$W/(mJ/m^2)$
低阶煤	47.12	122.34
低阶煤/BGF-9	63.19	105.64

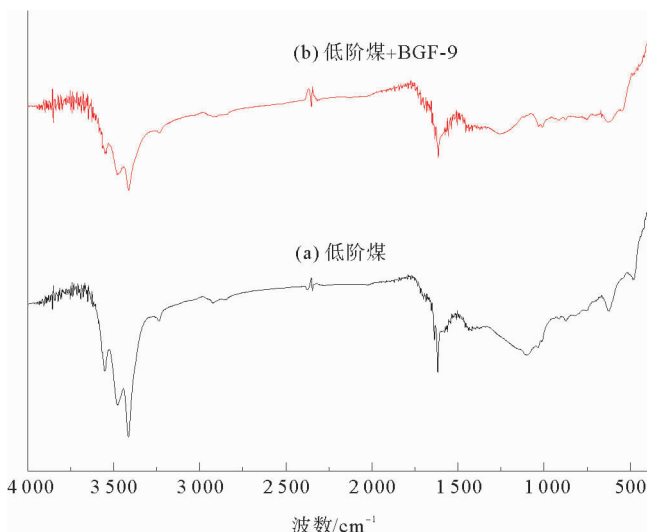


图 9 吸附前后的煤样 FTIR 图谱

Fig. 9 FTIR mapping of coal samples before and after adsorption

表面的含氧官能团降低,使得其疏水性增强,有利于促进其脱水性能。

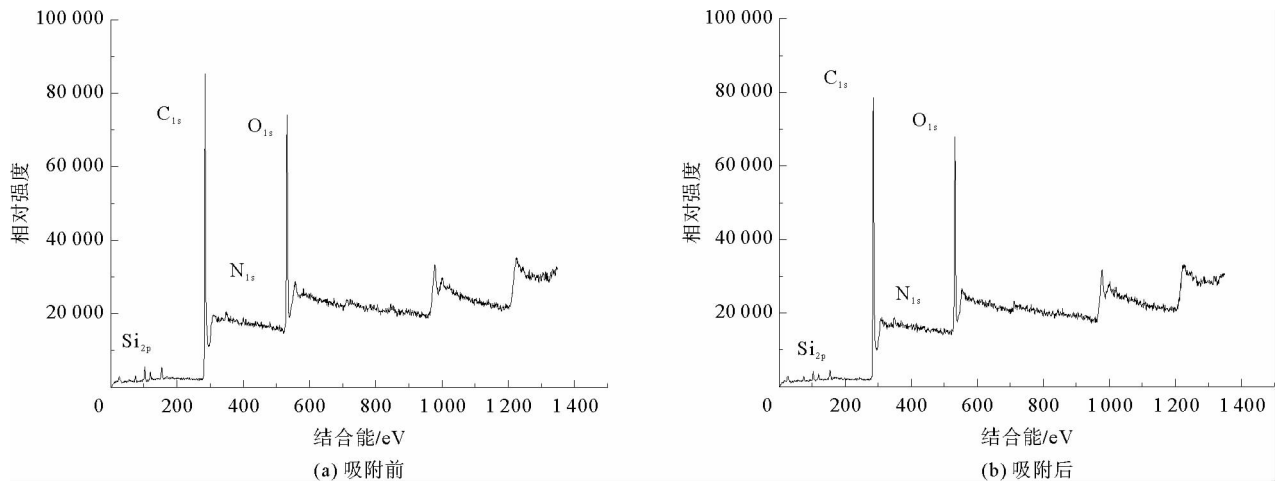


图 10 吸附前后的 XPS 宽扫图谱

Fig. 10 XPS wide scan mapping before and after adsorption

表 6 吸附前后煤样的 XPS 宽扫分析

Tab. 6 XPS wide scan analysis of coal samples before and after adsorption

元素名称	吸附前		吸附后	
	结合能/eV	摩尔分数/%	结合能/eV	摩尔分数/%
N _{1s}	400.05	1.42	400.18	1.31
Si _{2p}	103.34	3.24	103.19	2.72
C _{1s}	284.80	72.01	284.80	73.09
O _{1s}	532.48	23.33	532.54	22.88

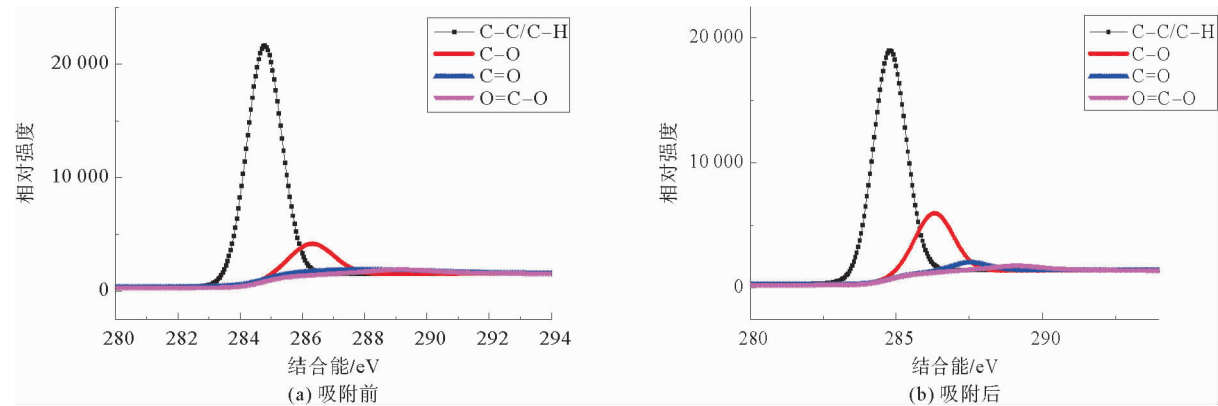


图 11 吸附前后的 XPS 窄扫图谱

Fig. 11 XPS narrow scan before and after adsorption

表 7 吸附前后的 XPS 窄扫分析

Tab. 7 XPS narrow scan analysis before and after adsorption

样品	含量/%			
	C—C/C—H	C—O	C=O	O=C—O
原煤	76.26	12.83	6.14	4.77
原煤/BGF-9	72.13	21.06	2.90	3.91

3 结论

1) 神东集团大柳塔煤矿低阶煤的煤泥脱水试验表明,加入 BGF-9 后,其含水率先下降后上升,再下降。单位吸附量为 4.934 mg/g 时,煤泥含水率最低。

2) 吸附热力学分析表明,BGF-9 在低阶煤表面的吸附符合 Langmuir 吸附方程,属于自发进行的物理吸附,其吸附主要受氢键作用控制。温度升高会促进 BGF-9 在低阶煤表面的吸附。吸附动力学拟合表明,准二级动力学方程能更好的描述 BGF-9 在低阶煤表面的吸附行为,其吸附速率步骤主要是颗粒内扩散和液膜扩散共同作用形成的。

3) 加入 BGF-9 后,煤的接触角从 47.12° 提高到 63.19°,疏水性增强,其黏附功从 122.34 mJ/m² 降到 105.64 mJ/m²,煤-水体系的稳定性降低。。

4) XPS 结果表明,加入 BGF-9 后,煤中 C 元素从 72.01% 增长到 73.09%,O 元素从 23.33% 降低到 22.88%,C=O 含量从 6.14% 下降到 2.90%、O=C—O 含量从 4.77% 下降到 3.91%,说明 BGF-9 吸附后降低了低阶煤表面含氧官能团的含量,增强了疏水性,有利于提高脱水性能。

参考文献:

- [1]赵宁,刘东,郭中山,等.低阶烟煤热解过程中氯的迁移释放特性研究[J].燃料化学学报,2019,47(9):1032-1041.
ZHAO Ning,LIU Dong,GUO Zhongshan,et al.Investigation on transferring and release characteristics of chlorine during pyrolysis of low rank coal[J].Journal of Fuel Chemistry and Technology,2019,47(9):1032-1041.
- [2]宋文革.低阶煤干燥技术的发展[J].矿山机械,2019,47(7):1-5.
SONG Wenge.Development of dehydration technology for low-rank coal[J].Mining & Processing Equipment,2019,47(7):1-5.
- [3]平安,王梦蝶,牛晨凯,等.表面活性剂改善浮选精煤脱水效果及其机理研究[J].煤炭科学技术,2019,47(11):211-216.
PING An,WANG Mengdie,NIU Chenkai,et al.Effect of surfactant on dewatering of flotation clean coal and its mechanism [J].Coal Science and Technology,2019,47(11):211-216.
- [4]朱慧娟.表面活性剂对粗煤泥脱水效果的影响及其作用机理的研究[D].徐州:中国矿业大学,2019:38-55.
ZHU Huijuan.Study on the effect and mechanism of surfactant on coarse slime dewatering[D].Xuzhou:China University of Mining and Technology,2019:38-55.
- [5]闫奋飞,齐健,王怀法.表面活性剂在细粒煤过滤脱水中的作用研究[J].矿产综合利用,2018(3):61-65.
YAN Fenfei,QI Jian,WANG Huaifa.Investigation on impact of surfactants in filtration dewatering[J].Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2018(3):61-65.
- [6]任晓汾,李志红,刘爱荣,等.表面活性剂对浮选精煤脱水的助滤作用[J].中国煤炭,2018,44(5):84-88.
REN Xiaofen,LI Zhihong,LIU Airong,et al.Filtration-aiding effect of surfactants on coal flotation concentrates dehydration [J].China Coal,2018,44(5):84-88.
- [7]黄鲁华.表面改性对细粒低阶煤脱水效果影响的试验研究[D].徐州:中国矿业大学,2019:1-19.
HUANG Luhua.Experimental study on the effect of surface modification on fine low-rank coal dehydration[D].Xuzhou: China University of Mining and Technology,2019:1-19.
- [8]李玉霞,任真,郭建国,等.表面活性剂对细粒煤脱水的试验研究[J].选煤技术,2012(3):16-18.
LI Yuxia,REN Zhen,GUO Jianguo,et al.Experimental study on effect of surfactant on dewatering of fine clean coal[J].Coal Preparation Technology,2012(3):16-18.
- [9]NKOLELE A.Investigations into the reduction of moisture in fine coal by plant tests with surfactants[J].Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy,2004,104(3):171-176.
- [10]贺萌,由晓芳,张伟,等.非离子表面活性剂在低阶煤表面的吸附特性及其对润湿性的影响[J].中国科技论文,2017,12(15):1704-1710.
HE Meng,YOU Xiaofang,ZHANG Wei,et al.Adsorption characteristic of nonionicsurfactant on low-rank coal surface and its influence on wettability[J].China Sciencepaper,2017,12(15):1704-1710.
- [11]叶雪.表面活性剂废水对环境的危害及其处理技术[J].四川化工,2019,22(3):11-13.
YE Xue.Environmental harm of surfactant wastewater and its treatment technology[J].Sichuan Chemical Industry,2019,

- 22(3):11-13.
- [12]赵雪华,黄中瑞,康文倩,等.腰果酚聚氧乙烯醚的表面性能研究[J].日用化学工业,2019,47(9):492-496.
ZHAO Xuehua, HUANG Zhongrui, KANG Wenqian, et al. Study on the surface performance of cardanol polyoxyethylene ether[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2019, 47(9):492-496.
- [13]JOHN T H P, IAN B E. Surfactant properties and biodegradation of polyethoxylates from phenolic lipids[J]. Journal of Surfactants & Detergents, 2004, 7(2):169-173.
- [14]朱会苏,曾永雄,杨敏.腰果酚聚氧乙烯醚的性能及其在洗衣液中的应用[J].日用化学品科学,2013,36(4):27-31.
ZHU Huisu, ZENG Yongxiong, YANG Min. Properties of cashew phenol polyoxyethylene ether and its application in laundry detergents[J]. Detergent & Cosmetics, 2013, 36(4):27-31.
- [15]蔡香.腰果酚类表面活性剂的合成及其在高温匀染剂中的应用[D].杭州:浙江理工大学,2018:47-52.
CAI Xiang. Synthesis and performance of cashew phenol surfactants for high-temperature leveling[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-tech University, 2018:47-52.
- [16]胡芳.饱和腰果酚聚氧乙烯醚的制备及其表面活性性能研究[D].沈阳:东北大学,2011:1-20.
HU Fang. Preparation of saturated cashew phenol polyethyleneoxide ether and research on the surface activity[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011:1-20.
- [17]王凤,龙柱,陈杰,等.腰果酚聚氧乙烯醚复配脱墨剂的制备及应用[J].林产化学与工业,2017,37(6):95-100.
WANG Feng, LONG Zhu, CHEN Jie, et al. Preparation and application of cardanol polyoxyethylene ether compounded deinking agent[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2017, 37(6):95-100.
- [18]朱埏瑶,赵振国.界面化学基础[M].北京:化学工业出版社,1996:80-92.
- [19]PARIA S, KHILAR K C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface [J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2004, 110(3):75-95.
- [20]OEPEIN V B, KÖRDEL W, KLEIN W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified oecd-guideline 106[J]. Chemosphere, 1991, 22(3/4):285-304.
- [21]李鹏飞,穆彩花,雷福厚,等.松香基大孔吸附树脂对盐酸川芎嗪吸附性能的研究[J].林产化学与工业,2013,33(1):74-80.
LI Pengfei, MU Caihua, LEI Fuhou, et al. Adsorption properties of ligustrazine hydrochloride onto rosin-based macroporous adsorption resin[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(1):74-80.
- [22]胡岳华,邱冠周.细粒浮选体系中界面极性相互作用理论及应用[J].中南矿冶学院学报,1993,24(6):749-754.
HU Yuehua, QIU Guanzhou, WANG Dianzuo. The theory and application of interfacial polar interactions in flotation of fine particles[J]. Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy, 1993, 24(6):749-754.
- [23]SHALELLEVANON S, MARMUR A. Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2003, 262(2):489-499.
- [24]石正祥.神东长焰煤煤岩显微组分分解离特性及强化重力富集研究[D].徐州:中国矿业大学,2019:16-21.
SHI Zhengxiang. Decomposition characteristics and enhanced gravity enrichment of Shendong long flame coal macerals[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019:16-21.
- [25]段旭琴,王祖纳.煤显微组分表面含氧官能团的 XPS 分析[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2010,29(3):498-501.
DUAN Xuqin, WANG Zune. XPS analysis of oxygen contained functional group in coal macerals[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2010, 29(3):498-501.

(责任编辑:吕海亮)