



煤的界面化学及应用

张景来 王启宝 编著

中国建材工业出版社

煤的界面化学及应用

张景来 王启宝 编 著

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

煤的界面化学及应用/张景来,王启宝编著. - 北京:
中国建材工业出版社,2001.5

ISBN 7-80159-136-4

I.煤... II.①张...②王... III.煤-表面化学-
研究 IV.TQ53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 029330 号

煤的界面化学及应用

张景来 王启宝 编 著

*

中国建材工业出版社出版

(北京海淀区三里河路 11 号 邮编:100831)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

廊坊德旺印刷厂印刷

开本:787×1092 毫米 1/32 印张:12 字数:280 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月第 1 次印刷

印数:1-1000 册 定价:23.00 元

ISBN-7-80159-136-4/TD·000

序 言

煤是人类的主要能源,也是重要的污染源。我国煤炭资源十分丰富,资源总量居世界第三位。我国也是一个燃煤、用煤大国,煤炭占整个国家矿物能源的70%左右,这个比例在相当一段时间内将不会有大的改变。

在煤的开采、储运、洗选、加工及洁净利用等过程中都涉及到煤的界面化学性质。煤炭作为能源或化工原料,与石油相比,存在的问题是煤中含有大量的无机物等杂质。为了有效地应用煤炭资源,对于开采出的原煤有必要进行分选以除去其中的杂质。一般来说,煤炭颗粒粒径越小,无机物单体解离效果越好,对于粉煤,由于表面积增大,必须依据物质的固有表面特性来寻求分离和排除粉煤中所含有的杂质。

在煤的分选、加工和处理等过程中,煤中含有的无机物和有机物均与周围相接的液体或气体以界面形式共存,均涉及到煤的表面性质或界面性质上发生的变化,例如:我国煤炭具有高硫高灰煤、难选煤多,高硫煤中含黄铁矿多的特点。所以必须降低煤的灰分和硫分,以达到煤的洁净使用的目的。浮选就是一种常见的降灰、降硫的方法。细粒煤的浮选是在气—液—固三相体系中进行的一种物理化学过程,利用药剂使煤粒表面增高疏水性,或使矿物质表面变得更加亲水,即抑制它们上浮,以达到降低精煤灰分。由于黄铁矿与煤的可浮性相差较小,所以,开发高效的脱硫抑制剂来增大黄铁矿表面的亲水性,抑制黄铁矿的浮选,是降低精煤硫分的一种重要方法。

煤泥水处理过程中的絮凝剂、水煤浆制备过程中的稳定剂、细粒煤脱水过程中的助滤剂、型煤制备过程中的添加剂和固硫剂以及煤的阻燃剂等,都涉及到添加表面活性剂来改变煤或煤中矿物质的表面性质,以达到高效、洁净利用煤炭资源的目的。

目前,煤炭的分选、加工、处理及洁净利用的研究发展很快,急需一本完整地、系统地介绍煤的界面化学基本原理和应用的著作,以便指导对煤炭资源的研究和生产实践,这是我们编写这本书的目的之一。

本书共有十二章内容:(一)煤的基本组成与结构、(二)煤的润湿、(三)固液界面的性质、(四)表面活性剂溶液及对煤的界面改性、(五)煤的浮选原理与浮选药剂、(六)煤的浮选脱硫、(七)细粒煤脱水高分子助滤剂、(八)水煤浆制备中的界面化学、(九)煤泥水的絮凝与凝聚、(十)型煤与型煤添加剂、(十一)煤的自燃与阻燃剂以及(十二)煤界面化学中的测试方法。在章节安排上先介绍界面化学的基础理论,着重物理概念的阐述,并结合煤炭加工、利用和处理等方面的具体应用来编排。在分专题介绍的时候,着重阐述应用实例的基本过程及依据的界面化学原理,以便读者既能加深对理论的理解,又能灵活地结合实际应用。

本书的内容结合编者在科研和教学中的经验,并注重吸收最新的研究成果,以便读者跟踪最新的煤界面化学研究的发展。其中第一章(第三、四节)、第二章、第五章(第四节)、第六章、第七章、第九章(第一节、第二节)由张景来执笔;序言、第三章、第四章、第十章和第十一章由王启宝执笔;第八章、第九章(第三节)、第十二章(第一节)由王剑波执笔;第一

章(第一、二节)、第五章(第一节到第三节)由王续良执笔;第十二章(第二节)由吕朝晖执笔。全书由张景来和王启宝统稿。在编写过程中张香兰博士提供了部分研究成果,并参考了许多作者的文献,在此表示感谢。陆爱军、李伟、刘平等同学对本书进行了全面地校正,在此表示真诚的谢意。

随着科技的进步,煤的界面化学理论和应用成果必将层出不穷,本书限于编者的认识和水平,定有许多不足乃至错误之处,愿此书成为一颗铺路石,为煤的界面化学的发展和为还原一个美好的蓝天和绿色的大地作出一点贡献。

编者

2001年4月于北京

内容提要

界面化学在煤的开采、储运、洗选、加工及洁净利用等过程中都具有十分重要的理论意义和实用价值。本书系统地介绍了煤的界面化学基本原理,并结合煤的浮选、脱硫;细粒煤的脱水、制浆;煤泥水的处理、型煤;煤的自燃与阻燃等具体应用作了专题论述,着重阐述应用实例的基本过程及依据的界面化学基本原理,并对本专题的发展现状作了系统介绍,使读者既能加深对理论的理解,又能灵活地结合实践,以便指导对煤炭资源洁净利用的应用研究和生产实践。

本书可供矿物加工工程、煤化工、化学工程及环境工程专业的研究生、工程技术人员和研究人员参考。

目 录

序言	(1)
第一章 煤的基本组成与结构	(1)
第一节 煤的有机显微组分	(1)
一、镜质组分	(2)
二、惰质组	(2)
三、壳质组	(4)
第二节 中国煤的工业分类	(7)
第三节 煤中有机质的化学结构	(11)
一、煤核的结构	(11)
二、煤的有机分子模型	(14)
三、煤的表面性质	(19)
第四节 煤中矿物质	(21)
一、粘土矿物	(21)
二、氧化物和氢氧化物矿物	(22)
三、硫化矿物	(22)
四、碳酸盐矿物	(23)
五、煤中其它矿物质	(23)
第二章 煤的润湿	(24)
第一节 润湿的基本概念	(24)
一、润湿过程	(25)
二、润湿接触角与润湿方程	(27)
三、润湿阻滞现象	(31)

四、不均匀性及粗糙度对润湿的影响·····	(32)
五、润湿热·····	(33)
第二节 煤的润湿性与煤质·····	(34)
一、接触角与煤的组成·····	(34)
二、接触角与煤中含氧官能团·····	(37)
第三章 固液界面的性质·····	(39)
第一节 煤-水界面的电化学·····	(39)
一、水化作用与水化膜·····	(39)
二、双电层·····	(43)
第二节 ζ -电势及 PZC 的变化·····	(49)
一、零电点和等电点·····	(49)
二、 ζ -电势的变化及 PZC 的位移·····	(52)
三、矿物表面电性与可浮性·····	(53)
第三节 固-液吸附现象·····	(55)
一、固液界面吸附的特点·····	(56)
二、固体同时吸附溶剂和溶质的复杂性·····	(57)
三、特性吸附原则·····	(58)
四、固体自非电解质溶液的吸附·····	(60)
五、固体自电解质溶液的吸附·····	(65)
六、固体自大分子溶液中的吸附·····	(69)
七、表面活性剂在固液界面上的吸附·····	(72)
八、固体自混合溶液中的吸附·····	(77)
第四章 表面活性剂溶液及对煤的界面改性·····	(79)
第一节 表面活性剂溶液·····	(79)
一、溶液的表面张力与表面活性·····	(79)
二、表面活性剂的结构特性与类型·····	(80)

三、表面活性剂溶液的特性·····	(82)
第二节 表面活性剂溶液的吸附及吸附等温线·····	(85)
一、表面活性剂溶液的吸附·····	(86)
二、表面活性剂在溶液表面上的吸附等温线·····	(88)
三、影响表面活性剂在溶液表面上吸附的因素·····	(89)
四、表面活性剂溶液表面吸附与降低水表面张力的能力 ·····	(90)
第三节 表面活性剂的混合物·····	(91)
一、表面活性剂同系物混合物·····	(91)
二、离子型与非离子型表面活性剂混合物·····	(92)
三、阳离子型与阴离子型表面活性剂混合物·····	(92)
四、碳氟链表面活性剂与碳氢链表面活性剂混合物 ·····	(94)
第四节 表面活性剂溶液的界面张力·····	(94)
第五节 表面活性剂对润湿性的影响·····	(96)
一、润湿剂·····	(96)
二、固体表面改性剂·····	(97)
第六节 表面活性剂对煤的界面改性实例·····	(98)
一、表面活性剂的助磨作用机理·····	(98)
二、表面活性剂对煤的表面润湿性的影响·····	(99)
三、乳化剂在煤浮选中的促进作用及机理·····	(104)
四、促进剂对煤的界面改性机理及吸附模型·····	(110)
第五章 煤的浮选原理与浮选药剂·····	(116)
第一节 煤炭浮选中固液气三相的性质·····	(116)
一、煤的表面性质与可浮性·····	(116)
二、脉石矿物的结构与性质·····	(119)

三、浮选液气相结构与性质	(119)
第二节 浮选的界面分选原理	(127)
一、润湿性与浮选	(127)
二、界面电性与浮选	(130)
第三节 煤用浮选药剂	(136)
一、捕收剂	(139)
二、起泡剂	(149)
三、调整剂	(158)
第四节 新型高效煤用浮选药剂的研制	(161)
一、复合浮选药剂 ME 的制备及应用	(161)
二、含复式非极性基团浮选药剂研究	(165)
第六章 煤的浮选脱硫	(170)
第一节 煤的浮选脱硫研究现状	(170)
一、煤脱硫的研究状况	(170)
二、煤的浮选脱硫研究	(175)
第二节 浮选脱硫的试验研究	(179)
一、唐山煤样脱硫试验研究	(180)
二、南桐煤样脱硫试验研究	(182)
第三节 煤表面的电化学改性及浮选	(185)
一、煤表面的电化学改性	(185)
二、煤表面改性的电化学反应机理	(187)
第七章 细粒煤脱水高分子助滤剂	(190)
第一节 强化脱水现状	(191)
一、强化脱水工艺的方法	(191)
二、助滤剂的发展状况及趋势	(194)
第二节 助滤剂在过滤中的作用及实例	(198)

一、过滤基本方程	(198)
二、助滤剂的选择	(203)
三、助滤剂的过滤实验研究	(206)
第三节 高分子助滤剂在煤表面吸附	
机理的量子化学研究	(215)
一、计算方法的选择	(217)
二、计算结果与分析	(225)
第八章 水煤浆制备中的界面化学	(234)
第一节 固-液分散体系的稳定性问题	(234)
一、DLVO 理论	(235)
二、空间稳定理论	(251)
三、空缺稳定理论	(253)
第二节 水煤浆添加剂	(254)
一、水煤浆添加剂的作用与分类	(256)
二、分散剂及其作用机理	(257)
三、水煤浆稳定剂	(262)
四、其他辅助添加剂	(263)
五、结论	(264)
第九章 煤泥水的絮凝与凝聚	(266)
第一节 煤泥水的组成与性质	(266)
一、煤泥水中的矿物质	(266)
二、煤泥水的密度	(267)
三、煤泥水的浓度与粘度	(267)
四、煤泥的特性	(270)
第二节 煤泥水的凝聚和絮凝	(274)
一、液-固分散体系的分类	(274)

二、选煤厂煤泥水的处理系统	(275)
三、凝聚、絮凝与混凝	(279)
第三节 常用的凝聚剂和絮凝剂及其制备	(283)
一、无机高分子絮凝剂	(283)
二、有机高分子絮凝剂	(288)
第十章 型煤与型煤添加剂	(291)
第一节 型煤的种类及特性	(292)
第二节 固相粘结与成型机理	(294)
一、煤的表面性质	(294)
二、固相界面的结合力	(295)
三、型煤粘结机理	(295)
第三节 型煤粘结剂	(299)
一、有机粘结剂	(299)
二、无机粘结剂	(304)
三、型煤防水剂	(305)
四、有机—无机复合粘结剂及应用实例	(306)
第四节 型煤固硫剂	(309)
一、煤燃烧时硫的释放过程	(309)
二、燃烧过程脱硫机理和影响因素	(311)
三、型煤固硫添加剂及应用实例	(312)
第五节 型煤技术最新发展动态	(315)
第十一章 煤的自燃与阻燃剂	(317)
第一节 煤的氧化与自燃机理	(317)
一、煤的氧化与风化	(318)
二、煤的氧化自燃过程分析	(320)
三、煤的自燃机理探讨	(321)

第二节 阻燃机理及阻燃剂	(325)
一、黄泥灌浆	(325)
二、惰性气体	(326)
三、阻燃剂	(326)
第十二章 煤界面化学中的测试方法	(330)
第一节 表面张力的测定	(330)
一、细管上升法测定液体的表面张力	(333)
二、滴体积法	(335)
三、环法	(339)
四、吊片法	(340)
五、最大气泡压力法	(341)
六、停滴法	(343)
七、悬滴法	(347)
第二节 接触角的测定	(349)
一、接触角滞后	(349)
二、接触角的测定方法	(351)
三、重量测量法	(356)
四、粉末接触角的测定	(356)
参考文献	(359)

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);国际上则划分为镜质组、壳质组和惰性(质)组(表 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。

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。

表 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		