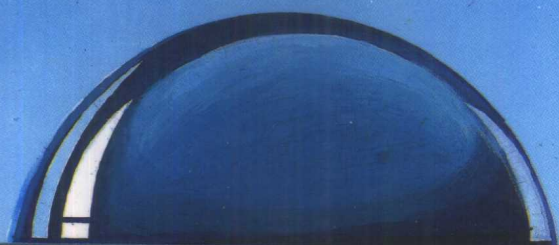


〔日〕 村田逞詮 著

煤的润湿性研究及其应用

朱春笙 龚祯祥 译



煤炭工业出版社

煤的润湿性研究 及其应用

〔日〕村田逞詮 著

朱春笙 龚桢祥 译

煤炭工业出版社

(京)新登字042号

村田 遼 詮

石炭のぬれとその

原料工学的応用に関する研究

1985年2月

*

煤の润湿性研究及其应用

〔日〕村田遼詮 著

朱春笙 龚祯祥 译

责任编辑:袁 筠

*

煤炭工业出版社 出版

(北京安定门外和平里北街21号)

煤炭工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本787×1092mm¹/₃₂ 印张6¹³/₁₆

1992年10月第1版 1992年10月第1次印刷

字数150千字 印数 1—1,030

ISBN 7-5020-0709-1/TD·653

书号 3478 G0221 定价 8.00元

目 录

第一章 绪论	1
第二章 煤的润湿性及其测定	5
§ 1 水和煤的接触角及其测定	7
§ 2 柱状微粉煤的动态润湿性及其测定	24
结论	30
第三章 润湿性与煤质	31
§ 1 接触角值与煤的组成	34
§ 2 接触角值与煤中含氧官能团	44
§ 3 动态润湿值与煤的组成	61
结论	68
第四章 煤炭的水中造粒性与润湿性的关系	70
§ 1 水中造粒法的实验	72
§ 2 含氧官能团的影响	107
结论	121
第五章 用热处理方法改变煤的润湿性	123
§ 1 用高压釜脱氧的改质实验	124
§ 2 改质和造粒性	136
结论	140
第六章 用表面活性剂改善煤的润湿性	142
§ 1 表面活性剂的选择	143
§ 2 烷醇酰胺型非离子表面活性剂的有效性	149
§ 3 提高褐煤等低碳化程度煤的造粒性	172
结论	176

第七章 在浮选中的应用	177
§ 1 传统浮选法中粒径的影响	180
§ 2 改善不适应传统浮选法煤种的润湿性，提出新的 浮选法	200
结论	210
第八章 总论	211

第一章 绪 论*

就煤炭利用而言，大致可分为燃烧、干馏、气化和液化等四个方面。煤炭作为能源或化工原料时，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，对于采出的原煤有必要进行分选以除去其中的杂质。通常把除去原煤中矸石的加工工艺称之为选煤。近来，在以脱硫为目的的研究工作中，把物理脱硫方法和化学脱硫方法（其中包括细菌脱硫技术）统称为煤的精选。

传统的选煤方法以跳汰选和重介选为主，这些选煤技术和现在还在应用的摇床选、槽选等统称为重力选。原煤中矸石的密度大于原煤中精煤的密度，选煤就是利用密度差除去原煤中矸石的工艺过程。对细粒煤，随着表面积的增大，媒介体间相互作用力的影响远远超过靠重力分选的作用，靠密度差进行重力分选的效果甚微，分离精度较低，特别是分选 $-100\mu\text{m}$ 的微细粒原煤，重力选实际上不起作用。

一般来说，煤炭颗粒粒径越小，无机物单体解离效果越好，因此利用精选技术，选前破碎有时是必要的。尤其在燃烧领域中，对煤炭的精选显得更为重要。建于海边的火力发电站及其煤炭供应基地，若考虑到陆上和海上的运输，燃烧设备的负荷及燃烧后灰渣的处理，更深感煤炭精选之必要。

* 本书第一、二、五、七章由袁祯祥译。

粉碎成数百微米以下的粉煤，由于表面积增大，不能利用密度进行分选。在这种情况下，必须依据物质的固有特性（由增加的表面所造成的物理化学特性）来寻求分离和排除粉煤中所含杂质的分选方法。

研究物质的表面性质最基本的是界面能。界面能与温度有关，在特定的温度下，其单位面积的界面能是一个常数。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，即亲水性、疏水性或亲油性、疏油性。

传统的选煤方法中，也有利用润湿性的差异来除去、分离煤中无机物的方法，这个方法称之为浮游选煤法（简称浮选）。这种选煤方法以水为介质，使用油类（通常为煤油）和起泡剂，把亲油性的有机质选择性凝集，粘附于泡沫上加以回收，而无机物仍然以悬浮状态留在水中被除去。

但是，就煤中有机质的润湿性而言，通常的浮选法只适用于亲油性强的煤种，这在工业上已获得成功。这种亲油性强的煤炭一般是粘结煤，日本典型的粘结煤有三池煤、夕张煤。同用于燃烧的非粘结性煤相比，这种煤有显著的不同。无论是次烟煤还是非粘结性煤，其有机质的亲油性较粘结性煤低得多，所以传统的浮选法分选非粘结煤效果甚微。

近来，次烟煤、褐煤等作为能源被开发利用，从而使煤炭资源范围扩大。这些低煤化程度的煤和烟煤中的非粘结性煤，因其有机质亲水性强，传统的浮选方法不适用，因此，对非粘结性的烟煤、次烟煤、褐煤等煤炭中的细粒煤（粒径小于 $100\mu\text{m}$ ），利用煤表面润湿性的精选技术的开发研究，受到极大的关注。

依据润湿性的精选方法是对传统的浮选法的改进。这种精选方法是利用矿物油在粉煤煤浆中被强制性分散，从而提高煤中有机质的亲油性。强制附着在煤中有机质表面的油起着桥链作用，使煤中有机质富集成团，将这些团聚颗粒用筛子进行回收。这种技术称为水中造粒法的油团聚技术，将煤中有机质作选择性聚合，然后有效地进行分离回收。

本书主要研究煤的润湿性与煤质的关系，研究以煤的润湿性为依据对原料煤进行处理的技术——即油团聚法、浮选法、选择性絮凝法等精选技术，以及研究流体触变性的粉煤高浓度水煤浆技术。

作为水中造粒法之一的油团聚法（以下简称 OA 法）和浮选法都是以煤的润湿性为依据的选煤工艺。本书研究的是煤的润湿性和煤质间的关系，以期获得这种精选技术在实际中的应用。首先要将润湿性定量化。使用成型粉煤的接触角测定法和利用柱状粉煤毛细管现象的动态润湿测定法测定接触角润湿性的数值。其次，要搞清楚这些润湿性数值与煤质间的相关性。通常，润湿性与灰分（燃烧前的无机物含量）有对应关系，即同一煤类或相近煤类，随着灰分增高，煤的亲水性增大（也就是与水的接触角减小）。进一步可知润湿性与煤中有机组成的相应关系。煤中有机组成中的含氧官能团即羧基含量是影响润湿性的最主要因素。

以水中造粒法作为主要手段，测得各煤种的接触角与其造粒性的关系。羧基含量增高，使煤中有机成分亲水性提高，造粒性变坏。还提出对于不能造粒的褐煤等低碳化程度的煤进行改质，提高其可浮性的方法，但这一方法还未用于生产实践之中。

改变润湿性的具体方法是利用高压釜进行模拟煤化反

应，企图使煤质产生本质的变化。用加温、加压处理和用表面活性剂等方法使煤的表面性质向亲油性方向转化，但是从工业生产来看，前者明显地存在着经济问题，后者比较简便且能得到较好的结果。所以推荐后者作为改变煤表面润湿性的技术。后者属于表面活性剂的适用性研究。从许多种药剂中筛选的结果表明非离子性烷醇、酰胺型表面活性剂为最好。利用该药剂可提高煤造粒时的脱灰率和促进造粒，对不能造粒的低碳化程度的煤（如褐煤）经药剂处理后也能造粒。

目前，浮选法仅适用于有机质亲油性特别高的粘结性煤；而对于次烟煤，褐煤等低碳化程度的煤（其中包括非粘结性煤），采用水中造粒法，用表面活性剂预先改变煤中有机质的表面润湿性，进而进行浮选。先改质，后利用高级醇类起泡剂使低碳化程度煤的浮选已通过实验得到验证。

以上是本书研究的内容及要点。研究的成果之一提出了润湿性与煤质间的相互关系，并对于高浓度水煤浆的长期稳定性及触变性技术提供了有价值的实验依据。

第二章 煤的润湿性及其测定

大刀川等对煤的润湿性进行了系统的研究及测定。实质上这项研究工作属于煤的物理结构的研究范畴，更具体地说是由润湿的表面积推算微细孔隙，最终推定煤的物理骨架结构的研究。润湿的媒介物质是浸透煤中微细结构的甲醇。煤中有机质的亲油性、亲水性等润湿性问题与精选技术的基础研究存在着本质上的差异。研究的方法和成果不能直接应用于实际中。

科松（Kossen）和海林特吉斯（Heertjes）等提出了用粉体成型测定粉体间的润湿性的方法。它是通过实验求得成型粉体的孔隙率及其上液滴的高度，用理论推定的接触角计算公式求出接触角的方法。

作者在1977年开始着手应用科松等的方法测定煤的润湿性，以该方法为依据，确立了润湿性的测定法。

在研究的过程中发现，科松的方法仅适用于亲水性强的粉体如氯化钠、滑石粉等，相对疏水性的粉煤则不能机械地套用该方法，因为它们间的润湿性有很大差异。因此，作者修正了科松等的方法，确定了接触角测定法，并修正了科松等提出的接触角计算公式，建立了作者自己的公式。用该公式求得煤表面润湿性的接触角值。这样求得的接触角值在理论上称之为真值。严格地讲，真值和通过摄影直接测得的可见值有差别，但两者的数值在允许的误差范围内。

理论真值的接触角计算公式把构成成型粉煤的各个粒子

均看成球体。使用成型粉煤接触角测定法，最终把照相测得的值作为接触角的真值。由作者确立的这一测定方法被水煤浆的研究者们所采用。该方法的缺点是把氧原子的比值作为指标值 $[\text{O}]$ （相对于100个碳原子的氧原子数），同时必须区别 $[\text{O}]$ 值在15以上的次烟煤和褐煤及 $[\text{O}]$ 值在15以下的烟煤。这些煤的接触角值的重现性相当高，与煤质的关系能够归纳成理论公式。

$[\text{O}]$ 值在15附近时，对润湿性有很大影响的是含氧官能团中的羧基含量。表征煤的低碳化程度而存在的羧基，是这些低碳化程度煤易变质的引发剂。煤中含氧官能团极易受外部环境的影响，粉煤成型时，羧基及煤的孔隙是煤易变质的主要因素。基于以上原因使用成型粉煤接触角测定方法测定各种煤的接触角值，将 $[\text{O}]$ 值定在15附近，将煤分成两大类，即 $[\text{O}]$ 值大于15的次烟煤和褐煤， $[\text{O}]$ 值小于15的烟煤。

作者从接触角测定法确定煤质间关系的研究着手，摸索出对于羧基和孔隙无较大影响的润湿值测定法。研究并确定了利用柱状粉煤中毛细管现象的动态润湿值测定法。该测定法的原理是根据魏西布公式。公式表示单位时间内流体在毛细管中渗透上升距离的平方值，而该值按比例地给出润湿性接触角的一个对应值。公式使用成型粉煤接触角的值是依据表面张力或表面张力平衡关系而确定的。润湿性的固定值是利用粉体中渗透上升的液体的动力学关系而确定的。但是利用这个公式直接进行一般粉体的润湿值测定试验，大多数情况下不成功，其原因是粉体中液体的浸透上升的高度参差不齐。若构成粉体的每个粒子形状完全相同，而且充填到一定的理想状态下，上升不齐的现象不会产生。但实际中这样的理想状态不存在。

由于不能测定，加之上升不齐的差值很大，所以该平均值的误差很大；即使粉体内部插入传感器，增加上升不齐值的测定点，也不能从根本上解决问题，仍难以得到可靠值。另外，如在玻璃管壁上安装若干传感器，变得容易观察，利用该公式可直接测定非煤炭物质。但由于煤炭粉体每个颗粒的形状及其充填构造复杂，不能得到具有意义的数值。

作者把不能精确测定的瞬时产生的上升不齐的流体量取出，并用重量来计量全部不齐的上升流体量（计量装置已经在制造厂的协助下制成）。现在用的电子天平能把随时变化的重量以极高的精度，连续迅速地显示和记录下来，这一方法的精度较高。能够确定在任意时间内与其相应的液体渗透重量的平方，从而建立一次函数关系。该直线的斜率即为润湿值，其可信度极高。

作者所确定的测定法，其测定值的可信度虽高，但测定值受粉体粒度组成及充填程度的影响较大，所以有待今后进一步完善。作者采用在一定粒度范围的粉煤柱上，提供一定孔径的开口的方法，对于这一点的处理，还没有较好的解决方法。在水煤浆流体的触变性技术的基础研究中，采用了动态润湿性的研究方法。

在后面的各章、节中，将详细地叙述利用成型粉煤的接触角测定法及利用柱状粉煤中毛细管现象的动态润湿性的测定法。

§ 1 水和煤的接触角及其测定

1. 润湿和接触角的关系

液体润湿煤炭的润湿程度，表现为没有润湿能而能够产生润湿现象。润湿的情况有：煤在气体中被液体润湿和煤在

一种液体中被第二种液体润湿。例如，水中造粒法和浮选法等，即为煤在水中，其表面被油润湿。

总之，润湿是界面现象，即由润湿界面能的存在而产生。液体润湿煤的界面能在该液体润湿煤之前，其周围存在着气-固或液-固界面能，两者的界面能达到平衡。若把两者界面能的单位面积值用 σ_L 表示，后者用 σ_S 表示，润湿后的单位面积界面能用 W 表示，则 W 小于两者界面能之和，即：

$$W < \sigma_L + \sigma_S \quad (2-1)$$

因此，随着润湿性最终生成新的界面，式(2-1)两边的差值成为煤和润湿液体单位界面面积的界面能。若把这个单位面积的界面能的值定为 σ_{SL} ，那么：

$$W = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL} \quad (2-2)$$

在润湿过程中，润湿煤的液体，把界面能值 σ_{SL} 稳定，达到平衡时使之降低。此时润湿停止， σ_{SL} 值为最小。把这个最小值写成 $\sigma_{SL(\min)}$ 导入式(2-2)，则：

$$W = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL(\min)} \quad (2-3)$$

由于式(2-3)表示的 σ_L 、 σ_S 、 $\sigma_{SL(\min)}$ 及 W 值是单位面积的能量值，也是实际值，其单位采用CGS制，即 erg^*/cm^2 。而，

$$\text{erg}^*/\text{cm}^2 = \text{dyn}^{**}/\text{cm}$$

依据这个关系式，这个单位可看成单位长度的力的单位。式(2-3)表示能量达到平衡，当然就没有热的转移。因此， σ_L 、 σ_S 和 $\sigma_{SL(\min)}$ 可以认为是界面张力。

用模式表示的界面张力 σ_L 、 σ_S 和 $\sigma_{SL(\min)}$ 的平衡关系如

* $\text{erg} = 10^{-7} \text{J}$ ，下同。

** $\text{dyn} = 10^{-5} \text{N}$ ，下同。

图2-1所示。

如图2-1所示，假设煤和润湿其液体的接触角为 θ ，那么界面张力三者的平衡关系即为：

$$\sigma_S = \sigma_{SL(\min)} + \sigma_L \cdot \cos\theta \quad (2-4)$$

由式 (2-3) 和 (2-4) 得出

$$W = \sigma_L (1 + \cos\theta) \quad (2-5)$$

式 (2-5) 表示润湿性 W 与 σ_L 界面张力和接触角 θ 之间的函数关系。

这里，考虑 σ_L 为常数，那么， W 和 θ 的关系变为：

$$W \propto (1 + \cos\theta) \quad (2-6)$$

式 (2-6) 表示润湿程度和接触角的关系。

2. 成型粉煤压缩面和视接触角

对于测定接触角的煤表面，起初选择块煤的研磨面进行测定。但测定值的再现性不好，便放弃了这种方法。因为测定值受研磨方法的影响，难以保证同样的研磨程度，因而不能得到误差小的可信值。利用成型粉煤的压缩面作为测定接触角的煤表面，这种实验得到的测定值再现性高且误差小，因而测定接触角采用此方法。但无论是成型粉煤压缩面，还是块煤的研磨面，在微观上都不是平滑的。因此，在这个面上直接观察的液体间的接触角，不是真正的接触角，而是视接触角。

在成型粉煤的压缩面等疏水性物质的近似乎滑面上形成的水滴越来越小。可以忽略重力的影响，而表面张力的影响增强，但液滴表面形状会近似于球形。

把图2-2所示的球形变成用平面切开的形状，在成型粉煤的压缩面上的水滴，其视接触角 θ' 如式 (2-7) 所示：

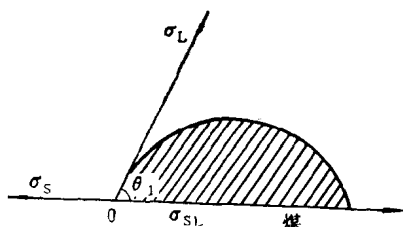


图 2-1 煤上液滴的表面张力的平衡关系

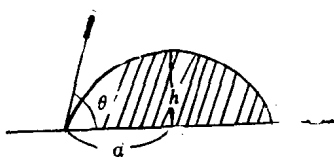


图 2-2 煤上液滴的视接触角

$$\theta' = 2\text{tg}^{-1} \frac{h}{a} \quad (2-7)$$

式中 h ——水滴的高度；
 a ——水滴底面半径。

然而，水滴越小，对蒸发的影响越大。所以在测定时采用快速摄影法很必要。否则，会产生滞后现象，测出接触角的值幅度变大，临界值的再现性也就变差，很难得到可信值。

如不出现蒸发等现象，使水滴慢慢地增大，水滴如图 2-3 所示的那样，由于重力原因而形成歪斜形状。此时，水滴的高度与重力和表面压平衡，与水量的增减无关。在这种情况下，用式 (2-7) 不能求得视接触角。一般接触两物体界面间的内部压力，在平衡状态下相等。然而，必须考虑两物体间的界面张力或表面张力的存在，使相互间内部压力不等。正处于闭合状态下的物体内部压力增高，其理由是，在界面上，由于表面张力起作用，把表面缩小。该力使处于“闭合状态”的物体被压缩，因而，其内部压力增高。

处于闭合状态的物体，有对抗界面张力或表面张力的力，这个内部压力的压差即为表面压。

如果假设表面压为 P ，界面张力为 σ_L ，界面微小面积为 dS ，处于闭合状态的微小体积为 dV ，那么界面张力 σ_L 仅起到使它的界面变小的作用。因为 $\sigma_L \cdot dS$ 值与内能的增大量 $P \cdot dV$ 相等，所以：

$$\sigma_L \cdot dS = P \cdot dV \quad (2-8)$$

这里，若把曲率半径取为 r ，则：

$$\int dS = 4\pi r^2 + C$$

$$\int dV = 4/3\pi r^3 + C$$

式中 C ——积分常数。

因此得出：

$$dS = 4 \times 2\pi r \times dr$$

$$dV = 4/3 \times 3\pi r^2 \times dr$$

把上式代入式 (2-8)，得：

$$P = \frac{2\sigma_L}{r} \quad (2-9)$$

如图2-3所示，即使歪斜的水滴，和图2-2球状水滴相同，采取直接读数测定视接触角，也极易产生误差。所以式 (2-7) 适用图2-2的情况。知道水滴的高度，间接地求出视接触角的方法是必要的。设图2-4的水滴顶上微小面积 dS 上的表面压力为 P ，该部分的曲率半径为 r ，从式 (2-9) 得出

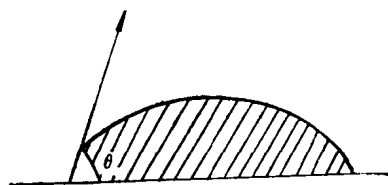


图 2 3 煤上的歪斜液滴

$P = \frac{2\sigma_L}{r}$ 。这个表面压如前面定义所明确的那样，虽然是

气-液界面的压差,但从另一个角度看,水滴的自重 (ρgh) 也是防止压坏水滴的力。因此:

$$P = \rho gh \quad (2-10)$$

式中 ρ ——密度;

g ——重力加速度。

据式 (2-9)、(2-10) 可导出:

$$r = \frac{2\sigma_L}{\rho gh} \quad (2-11)$$

又据图 2-4:

$$r = r \cdot \cos\theta' + h \quad (2-12)$$

因此,据式 (2-11)、(2-12) 消去 r , 整理后得:

$$\cos\theta' = 1 - \frac{\rho g}{2\sigma_L} h^2 \quad (2-13)$$

式 (2-3) 是如图 2-3 那样歪斜的水滴。已知 h , 可以求视接触角的公式。

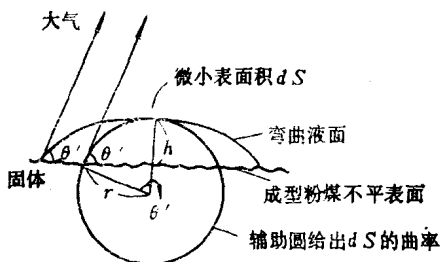


图 2-4 煤上歪斜液滴的视接触角

3. 科松的计算真接触角的理论公式

根据科松的理论,对于类似压缩粉体饼的多孔性物质的拟似平滑面,若进行干燥,该平面上一般不会形成液滴,多