

REGULATION AND CONTROL OF
LIGNITE WETTABILITY

褐煤润湿性调控

刘生玉 著



化学工业出版社

REGULATION AND CONTROL OF
LIGNITE WETTABILITY

褐煤润湿性调控

刘生玉 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了褐煤润湿性调控的研究进展,对降低褐煤表面亲水性调控方法、规律和机制进行了系统研究和阐述。内容包括热处理脱除含氧官能团对褐煤润湿性的影响;表面活性剂类型、结构,煤中有机质、无机矿物质和煤粒级变化等对褐煤润湿性的影响;表面活性剂对褐煤润湿性调控的分子动力学模拟等。本书可供从事煤炭加工利用、矿物加工等领域科研院所研究者以及相关领域的科技人员参考。也可供高等院校相关学科领域研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

褐煤润湿性调控/刘生玉著. —北京:化学工业出版社, 2017.8

ISBN 978-7-122-30136-9

I. ①褐… II. ①刘… III. ①褐煤-润湿能力-调控 IV. ①TD849

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第161846号

责任编辑:胡全胜 杨 菁 闫 敏
责任校对:王素芹

装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张12 $\frac{1}{4}$ 字数199千字 2017年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:69.00元

版权所有 违者必究



前 言

褐煤作为一种重要的化石能源,储量大,在我国煤炭消耗中的比例不断提高。与高阶煤相比,褐煤的缺点是氧含量高,水分含量大,发热量低;从运输成本、燃烧效率和燃烧、气化等加工利用过程对褐煤水分的要求等方面考虑,褐煤需要在干燥与提质处理后才能被有效地利用。褐煤表面的强亲水性对其应用带来了诸多消极影响,开展以降低褐煤表面亲水性为目标的润湿性调控机制研究,将会推动褐煤脱水和控水技术的发展。煤表面的润湿性与许多煤加工过程密切相关,例如煤炭浮选、煤泥水处理等,开展基于扩大煤中有机质与矿物质亲/疏水性差异为目标的低阶煤表面润湿性调控方法和机制研究,对提高低阶煤或氧化煤浮选效率具有理论价值和实际应用意义。

笔者以褐煤表面润湿性调控作为研究课题,通过实验研究、理论分析和分子动力学模拟等方法,重点对褐煤水分复吸特性、水分子吸附机理,降低褐煤表面亲水性调控方法、规律和机制等方面进行了深入研究,取得了系列研究成果。本书是对上述研究成果的系统总结,内容包括7章。

第1章,绪论。介绍了褐煤资源的特点、褐煤脱水提质技术、褐煤中水分的赋存形态,热处理对褐煤化学结构、物理结构及褐煤表面的疏水强化影响,综合分析了表面活性剂对褐煤亲水性的抑制机理,提出亟待研究解决的问题。

第2章,褐煤的水分复吸特性和水分子的吸附机理。综合介绍和评价了褐煤润湿性测定方法,对褐煤水分复吸特性和复吸动力学进行研究,基于量子化学密度泛函理论研究了褐煤中含氧官能团对水分子的吸附机理。

第3章,低温热解和水热处理对褐煤润湿性的影响。研究了低温热解和水热处理两种方法对煤中含氧官能团脱除及润湿性的影响,对比了低温热解与水热处理对含氧官能团脱除、润湿性影响的差异性,分析了含氧官能团含

量与水分复吸率的关联性。

第4章，表面活性剂在褐煤表面的吸附特性及对润湿性的影响。系统地研究了不同类型和结构的表面活性剂、液相环境、煤中含氧官能团含量变化等对表面活性剂在褐煤上微观吸附行为、吸附特性的影响，分析和探讨表面活性剂吸附对降低褐煤表面亲水性的调控机制。

第5章，表面活性剂对褐煤表面润湿性调控的分子动力学模拟。运用分子动力学模拟方法，从分子水平上研究了三种离子型表面活性剂在褐煤表面的吸附机理及对褐煤润湿性的影响。

第6章，煤粒级对表面活性剂吸附特性和润湿性的影响。研究了煤粒级变化对褐煤润湿性和表面活性剂吸附特性的影响，探讨不同粒级褐煤吸附表面活性剂后其润湿性的变化规律。

第7章，褐煤中有机质和无机矿物质润湿性差异。分析和探讨了煤中有机质和无机矿物质的润湿性差异，研究了离子型表面活性剂在不同种类含氧官能团、各类矿物质上的吸附差异和分布特性及其对润湿性的影响。

本书内容主要是笔者近年来研究工作的总结和见解。借本书的出版，感谢为本书做出贡献的研究生，他们是刘晓阳、张雷、夏阳超、仇欢欢、郝盼、郭中雅、刘玉涛、栗褒。本课题研究和本书的出版得到了国家自然科学基金项目（项目编号：21376161）的资助，同时化学工业出版社也给予了大力支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中难免有疏漏或不妥之处，敬请专家和读者予以指正。

刘生玉

2017年3月于太原理工大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 褐煤资源的特点	1
1.2 褐煤脱水提质	2
1.2.1 水分对褐煤加工处理的影响	2
1.2.2 褐煤干燥提质技术	2
1.2.3 褐煤干燥后水分复吸性	4
1.3 褐煤中水分的赋存形态	5
1.4 热处理对褐煤表面的疏水强化	7
1.4.1 褐煤中含氧官能团的脱除和化学结构改变	7
1.4.2 煤物理结构的变化	8
1.4.3 褐煤热处理产生的污染物及环境问题	9
1.5 表面活性剂对改变褐煤表面润湿性的作用	10
1.5.1 表面活性剂改变固体表面润湿性的机制	10
1.5.2 表面活性剂在固体基质上的吸附机理及影响因素	11
1.5.3 表面活性剂对煤表面润湿性的影响	14
1.5.4 表面活性剂对煤表面润湿性研究存在的问题	16
1.6 褐煤润湿性调控的研究意义	17
参考文献	18
第 2 章 褐煤水分复吸特性和水分子的吸附机理	22
2.1 褐煤润湿性测定方法评述	22
2.2 褐煤水分复吸特性	26
2.2.1 褐煤水分复吸率	26

2.2.2	褐煤水分复吸动力学	27
2.2.3	褐煤中存在水分对润湿热的影响	29
2.2.4	褐煤中有机质和矿物质的润湿性	31
2.2.5	含氧官能团对煤润湿热的影响	33
2.2.6	褐煤与不同润湿剂的润湿热	34
2.3	褐煤表面含氧官能团对水分子的吸附机理	36
2.3.1	褐煤模型和模拟方法	36
2.3.2	水分子在褐煤含氧官能团上的几何吸附构型	37
2.3.3	Mulliken 电荷布局分析	39
2.3.4	吸附能	40
2.3.5	吸附位能曲线分析	41
2.4	本章小结	43
	参考文献	44
第3章	低温热解和水热处理对褐煤润湿性的影响	46
3.1	实验方法	47
3.2	热解过程煤中含氧官能团的热解行为和机理	47
3.3	低温热解对褐煤含氧官能团脱除及润湿性的影响	49
3.3.1	热解温度对褐煤含氧官能团脱除的影响	49
3.3.2	低温热解后煤的水分复吸率变化	51
3.3.3	低温热解煤平衡吸水率与含氧官能团含量的关系	54
3.4	过氧化氢对热解煤的氧化	55
3.4.1	氧化对热解煤中含氧官能团含量影响	55
3.4.2	氧化后煤中总含氧基团含量变化对水分复吸率影响	59
3.4.3	含氧官能团含量与 Zeta 电位的关系	62
3.5	水热处理对褐煤含氧官能团脱除及润湿性的影响	64
3.5.1	水热处理温度对含氧官能团脱除效果的影响	64
3.5.2	水热处理脱除含氧官能团后煤样润湿性的变化	65
3.5.3	水热处理后煤的平衡吸水率与含氧官能团含量关系	67
3.5.4	恒温时间对水热处理煤含氧官能团脱除效果的影响	68
3.5.5	水热处理恒温时间对煤吸水率的影响	69

3.6 褐煤低温热解与水热处理对比	71
3.6.1 低温热解与水热处理对褐煤含氧官能团脱除的差异性	71
3.6.2 低温热解与水热处理对褐煤润湿热影响的差异性	76
3.7 本章小结	77
参考文献	79

第4章 表面活性剂在褐煤表面的吸附特性及对润湿性的影响 82

4.1 表面活性剂在褐煤表面的吸附实验	83
4.1.1 实验煤样和表面活性剂	83
4.1.2 表面活性剂在褐煤上吸附量的测定	84
4.2 表面活性剂在褐煤表面的吸附行为和机理	87
4.2.1 煤液比对吸附量的影响	87
4.2.2 表面活性剂溶液初始浓度对吸附量的影响	90
4.2.3 温度对吸附量的影响	93
4.2.4 吸附时间对吸附量的影响	94
4.2.5 表面活性剂在褐煤表面的吸附机理	95
4.3 不同类型表面活性剂吸附对褐煤润湿性的影响	96
4.3.1 吸附 CTAB 对褐煤接触角的影响	96
4.3.2 润湿热	97
4.3.3 水分复吸率	98
4.4 Gemini 表面活性剂吸附对褐煤润湿性的影响	100
4.4.1 Gemini 表面活性剂在褐煤表面的吸附行为和机制	100
4.4.2 褐煤吸附 Gemini 表面活性剂后润湿性变化	106
4.5 煤中含氧官能团含量对表面活性剂吸附及润湿性的影响	107
4.5.1 含氧官能团含量对 Gemini 表面活性剂吸附量的影响	109
4.5.2 不同含氧官能团含量煤吸附 Gemini 表面活性剂后润湿性 变化	110
4.6 阳离子表面活性剂疏水链长度对褐煤润湿性的影响	112
4.6.1 不同疏水链长季铵盐类表面活性剂吸附对褐煤润湿性的 影响	112
4.6.2 XPS 分析	116

4.7	阳离子表面活性剂分子单/双链结构对褐煤润湿性的影响	120
4.8	非离子型表面活性剂对褐煤润湿性的影响	123
4.8.1	十二烷基聚氧乙烯醚在褐煤上的吸附特性	123
4.8.2	非离子型表面活性剂 HLB 值对褐煤润湿性的影响	129
4.8.3	非离子型表面活性剂支链和环链结构对褐煤润湿性的影响	132
4.9	本章小结	134
	参考文献	136

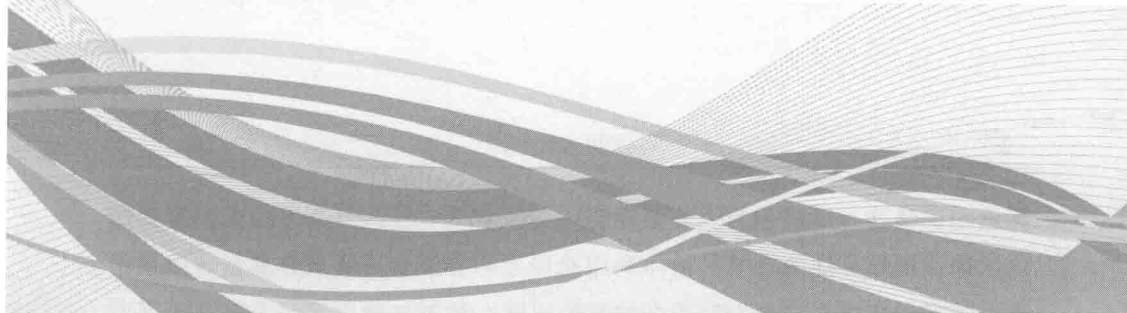
第 5 章 表面活性剂对褐煤表面润湿性调控的分子动力学模拟 138

5.1	计算模型与方法	139
5.1.1	褐煤模型	139
5.1.2	模拟系统特性	141
5.1.3	计算方法	141
5.2	水-表面活性剂-褐煤的相互作用过程及吸附形态	143
5.2.1	表面活性剂对褐煤润湿性影响模拟过程	143
5.2.2	径向分布函数分析	144
5.2.3	相对浓度分布分析	148
5.3	相互作用能计算	150
5.4	水分子的均方位移根 (MSD) 计算	152
5.5	本章小结	154
	参考文献	155

第 6 章 煤粒级对表面活性剂吸附特性和润湿性的影响 156

6.1	煤粒级变化对褐煤工业分析的影响	156
6.2	不同粒级褐煤的润湿性	157
6.3	CTAB 吸附对不同粒级褐煤润湿性的影响	160
6.3.1	粒级变化对 CTAB 吸附的影响	160
6.3.2	不同粒级褐煤吸附 CTAB 对其润湿性的影响	161
6.4	表面活性剂吸附对褐煤孔结构的影响	165
6.5	本章小结	172
	参考文献	172

第 7 章 褐煤中有机质和无机矿物质润湿性差异	174
7.1 实验原料及方法	175
7.2 CTAB 在褐煤和脱灰煤上的吸附	176
7.3 吸附表面活性剂对褐煤和脱灰煤润湿性的影响	179
7.3.1 褐煤和脱灰煤的润湿性	179
7.3.2 褐煤和脱灰煤吸附 CTAB 对润湿性的影响	180
7.4 CTAB 在煤表面的吸附分布	182
7.5 表面活性剂在无机矿物质上的吸附	188
7.6 表面活性剂吸附对矿物质润湿性的影响	191
7.7 本章小结	193
参考文献	193



第1章 绪 论

1.1 褐煤资源的特点

褐煤 (lignite, brown coal), 煤化程度最低的矿产煤, 是一种介于泥炭与沥青煤之间的棕黑色、无光泽的低阶煤。褐煤的基本特点是: 褐煤中水分含量大 (15%~60%), 挥发分高 (>40%), 含碳量 60%~77%, 密度为 1.1~1.2kg/L, 恒湿无灰基高位发热量为 23.0~27.2MJ/kg (5500~6500kcal/kg), 没有黏结性和结焦性, 含游离腐殖酸。褐煤的化学反应性强, 由于褐煤富含挥发分, 燃点低 (270℃左右), 所以易于燃烧并冒烟。空气中易风化碎裂, 不易储存和运输。

褐煤是一种重要的化石能源, 全世界褐煤储量大约为 4 万亿吨, 约占全球煤炭总储量的一半^[1]。据第三次全国煤田预测资料, 我国褐煤的资源量为 3194.38 亿吨, 占全国煤炭资源总量的 5.74%; 褐煤探明资源量约为 1300 亿吨, 约占我国探明保有资源量的 13%^[2,3]。对我国而言, 在当前以及今后相当长的时期内, 煤炭仍将是国民经济和社会可持续发展的主要能源支撑, 在国家能源结构中占有不可替代的重要地位。储量有限的优质煤炭资源正在日益枯竭, 因此, 褐煤因其储量大, 价格低廉等特点越来越多地引起了人们的重视, 在我国煤炭消耗中的比例将会不断提高。

褐煤主要用作发电厂的燃料, 也可作为气化、低温干馏等加工转化过程的原料。由于褐煤高含水量的特性, 目前坑口发电是褐煤的主要利用手段。我国的褐煤资源主要用于发电, 如伊敏矿区褐煤几乎全部作为坑口电站燃料, 霍林河褐煤也大部分供通辽等电厂使用, 龙口褐煤也多半供龙口等电厂使用。而小龙潭褐煤除发电以外, 还供某化肥厂的鲁奇加压气化炉制造合成

氨用的原料气。褐煤作为煤气化原料,其化学反应性好,挥发分高,容易气化,这是褐煤可能的有效、洁净利用途径之一。由于褐煤水分含量高,表面积大和吸水能力强,难以制成高浓度的煤浆,褐煤气化以干粉进料。褐煤也可作为加氢直接液化的原料,褐煤碳含量低,氧含量高,结构单元中含有大量的羧基、羰基等含氧基团,液化反应活性较高,直接液化过程能耗低,但油品质量较差。另外,褐煤还可以提取褐煤蜡、腐殖酸以及制备具有吸附或离子交换性能的吸附剂等。

1.2 褐煤脱水提质

1.2.1 水分对褐煤加工处理的影响

与高阶煤相比,褐煤的缺点是氧含量高、水分高、发热量低、燃烧火焰温度偏低、燃尽困难、热效率低、不适宜储存和运输等。从运输成本、热值、燃烧效率以及燃烧、气化等加工过程对煤中水分的要求等方面考虑,褐煤需要经过干燥提质处理后才能被有效地利用^[4]。

一般说来,水分是煤中“有害”的无机物质,对高含水量的褐煤更是如此。褐煤中的高含水量降低了运输的经济性,尤其对远距离运输不利。同时,冬季褐煤在运输过程宜冻结,造成装卸困难。由于褐煤中水分含量高,在燃烧过程中使得锅炉的热效率降低,通常褐煤在燃烧过程中有7%~10%的能量用于蒸发褐煤中的水分,明显地降低了燃煤锅炉的热效率,增加电厂的成本。高水分含量也会制约褐煤的其他加工转化过程,如褐煤进行气化、液化及干馏等加工过程,均对入炉煤料中水分有要求。过高的水分会使得对煤的破碎、筛分变得困难,且容易发生设备的堵塞,造成设备的损坏,降低生产效率。

1.2.2 褐煤干燥提质技术

褐煤提质一般是指干燥、成型、热解。国内外褐煤提质加工技术归纳起来大体可分为三大类:干燥脱水提质、热解提质和成型提质。脱水提质大致可以分为:普通蒸发脱水、机械脱水和非蒸发脱水。

蒸发脱水技术大部分都是相对低温的干燥工艺,干燥介质为热烟道气或

低压蒸汽, 成本较低, 缺点是占地面积大、投资高且污染大。蒸发脱水技术所采用的方法有很多, 主要有以下几种。

(1) 转筒干燥技术。转筒干燥的核心是一个略带倾斜并能回转的圆筒体, 筒体的倾斜度可以调节, 范围一般为 $2^{\circ} \sim 10^{\circ}$; 按照湿物料和热载体的接触方式, 工业中开发利用的褐煤转筒干燥装置主要有直接加热转筒干燥器、回转管式干燥器和蒸汽管间接加热转筒干燥器。转筒干燥技术中的回转管干燥技术是工业中应用最为成熟的褐煤脱水干燥技术。

(2) 带式干燥技术。褐煤由进料端经加料装置被均匀分布到输送带上, 输送带通常用穿孔的不锈钢薄板制成, 由电机经变速箱带动, 可以调速, 最常用的干燥介质是热空气或热烟气。

(3) 气流干燥技术。气流干燥也称为“瞬间干燥”, 是流态化稀相输送在干燥方面的应用。按照干燥介质和操作温度的不同, 气流干燥可分为直管式和床混式两种。

(4) 流化床干燥技术。工业上开发应用的褐煤流化床干燥设备主要是以过热蒸汽或空气作为流化介质(或干燥介质), 并且流化床内部带有换热器; 褐煤流化床干燥技术主要包括过热蒸汽流化床干燥技术和蒸汽-空气联合干燥技术。

(5) 振动干燥技术。振动干燥是利用机械振动实现固体颗粒在干燥器中流动, 并同时在干燥介质(如热烟气等)的作用下实现干燥过程。褐煤振动干燥设备主要有振动混流干燥器和振动流化床干燥器。

机械脱水是指筛分脱水、离心脱水、压滤脱水等, 对于具有高亲水性的褐煤而言, 该技术的应用具有很大的局限性, 目前, 机械脱水与其他提质方法相结合的脱水技术引起了人们的关注, 例如机械热压脱水技术(mechanical and thermal dehydration, MTE)^[5,6]。褐煤在成型提质的过程中, 高压或剪切等物理作用对其凝胶结构和孔隙系统产生了不可逆的破坏作用, 因此从本质上改变了煤质, 煤化程度随之提高, 得到的褐煤型煤具有一定的防水性, 典型的褐煤成型提质技术为日本神户制钢所研发的 UBC (upgraded brown coal) 褐煤提质技术^[7,8]。

褐煤非蒸发脱水提质是利用高温高压等条件来改变褐煤的物理化学结构使其转变为高效的烟煤燃料, 高温高压蒸汽或高温热油干燥是比较常见的。该技术是将褐煤与高温高压蒸汽(或高温热油)直接接触, 脱除其水分, 从

而使褐煤变得更致密，疏水性增强，此方法的热效率及安全性都较高^[9]。

非蒸发脱水与蒸发干燥方法不同之处在于其水分的移除状态不同，蒸发干燥时水分被气化以气态形式脱出，水分的蒸发潜热消耗了大量的热能。在非蒸发脱水过程中，水分是以液态的形式脱除，在“挤”出煤中水分的同时，改变煤的孔隙结构及亲水性能，提升褐煤的品质。该项技术利用原煤与蒸汽在提质装置中直接接触，通过调节时间、温度和压力三个要素，系统压力维持在同温度下水的饱和蒸气压之上，水分不会被气化，将原煤中的水分以液态水的方式脱除。该过程节约了水分的蒸发潜热，同时工艺过程废热蒸汽可分级使用，热能能够得到回收利用，有效降低了能耗。非蒸发脱水提质不但可以脱水而且还可以改变煤的结构和化学组成，提高煤质。

美国长青能源公司开发的 K-燃料工艺 (K-fuel process) 是典型的非蒸发脱水提质技术^[9,10]，该技术是在煤炭燃烧前通过一定的温度和压力改变低质煤的物理化学结构，利用饱和蒸汽来脱除褐煤中的内在水分，加工出的 K-燃料产品与原煤相比，水分含量降低，从而使煤的热值提高，可以将低阶煤，如褐煤等转变成高阶煤。其核心部分是高压釜式处理器，通过调节处理器内的温度和压力来处理低阶煤，在合适的条件下，褐煤中的水分蒸发，且褐煤中以弱桥键结合的碳氢侧链和亲水性官能团（如羧基、甲氧基、羟基）断裂，使褐煤内部的毛细孔倒塌或产生交联，阻止了水分进入毛细孔，而交联反应则对毛细孔有密封作用。这种物理化学变化使褐煤内在水分的重新吸附机会大大减少，在除去水分的同时，在一定程度上改变了煤的化学结构，使其亲水性减弱，疏水性增强，降水率达到 20%~80%，热值提高 30%~100% 以上，基本不损失挥发分。在实际操作过程中，K-燃料技术主要是调节控制处理器中的压力、温度和时间以使褐煤提质达到最佳。与其在热风中或者过热蒸汽中去除水分相比，同样数量的煤采用 K-燃料技术可以节约一半的能量。烟煤、无烟煤等优质煤资源的储量非常有限，K-燃料工艺技术可以减小这些优质煤资源的使用量，转而使用储量巨大并难以利用的褐煤资源，并解决褐煤使用过程中的长距离运输难及高污染、高能耗等问题。经过高温高压处理的褐煤可以直接送入锅炉燃烧进行发电、供热，或者进一步对其深加工利用。

1.2.3 褐煤干燥后水分复吸性

采用传统烟道气蒸发干燥后的褐煤就像吸水材料，有很强的吸水特性，

水分复吸现象非常显著,干燥后的褐煤在空气中会迅速复吸水分,复吸平衡水很快恢复到接近干燥前的水平,使之前的干燥失去意义^[11,12],因此,控制干燥后褐煤水分复吸是褐煤蒸发干燥脱水提质的关键。

褐煤的特点是毛细孔发达,氧含量高,正是由于其具有丰富的孔隙结构,表面又存在大量的含氧官能团,使得褐煤表面具有很强的亲水性。目前,采用控制干燥后褐煤水分复吸的方法是减小褐煤微孔隙数量或封闭孔隙结构减少亲水含氧基团与水分的接触,来达到控制水分回吸的目的,比如利用加压水热法进行褐煤脱水提质和褐煤蒸发脱水后热压成型^[13,14],这些方法虽然可以做到减少煤的比表面积来控制水分的复吸,但是,对褐煤孔隙结构进行控制性处理或封闭非常困难,而且会带来一些其他的问题。如褐煤加压水热提质法要求的温度超过 200℃,不仅能耗大,并且会生成大量难处理的含酚废水;采用褐煤蒸发脱水后热压成型处理技术使得褐煤型煤无法适应目前使用的循环流化床燃烧锅炉和流化床、气流床煤气化炉对煤粒度的要求。

1.3 褐煤中水分的赋存形态

褐煤通常含有高达 30%~60%的水分,即使经过空气干燥后仍有 10%~30%的水分。水分在煤中的存在形态分有三种:外在水分、内在水分与化合水。

煤中的化合水是指以化学方式与矿物质结合的,例如石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中的结晶水就属于化合水,在 163℃时才能分解失去结晶水,高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)在 450~600℃才失去结晶水。因此,在煤的工业分析测定水分中,一般不考虑化合水。

外在水也可以称为自由水或表面游离水。自由水通过物理机械力与煤结合,附着于煤粒表面,存在于直径 $>10^{-5}\text{cm}$ 的大毛细孔中,这部分水分仅与外界条件有关,与煤质本身无关,其蒸气压与纯水的蒸气压相同,在常温下容易失去。

内在水也称为吸附水,是指吸附或凝聚在煤粒内部直径 $<10^{-5}\text{cm}$ 的毛细孔中的水分,这部分水通过物理化学作用与煤结合,主要通过氢键作用

与煤表面的含氧官能团发生缔合,属于化学吸附,与煤自身的化学结构密切相关,其蒸气压低于纯水的蒸气压,需要在较高的温度和压力下才能除去。Allardice 等^[15,16]考察了褐煤等温吸附和脱附的性质后认为,褐煤中的水分主要有两种存在形式,其中 80% 水分脱除所吸收的热量与游离水的蒸发热相同,说明这部分水的性质和自由水相同,可通过蒸发的方式脱除;但是剩下的 20% 水分脱除过程中所吸收的热量远大于自由水的蒸发潜热,脱除过程中发生了化学键的断裂,说明这部分水分主要依靠与褐煤表面的亲水性吸附点位形成化学键而吸附,仅依靠蒸发很难脱除,而且其含量会因褐煤煤种的变化而变化,所以,将这一部分水称为化合态吸附水。

褐煤中含氧官能团含量较多,大部分含氧官能团表现出极性,具有强的亲水性,含氧官能团含量决定着褐煤表面吸水活性位点的密度,进而在很大程度上影响褐煤的水分含量。Kaji 及其合作者^[17]发现煤表面的亲水性位点与煤的含水量之间存在线性关系。虽然在稍高的温度与压力下,吸附于亲水性位点的水可以脱除,但是只要含氧官能团继续存在于煤结构中,在常温与常压的状态下,这部分水还是会重新被吸附到煤中,褐煤水分含量高的特点还是没有从根本上改变。

用能量最低原理解释可以认为,煤对水分子的吸附行为就是煤表面自由能不断降低的过程,煤表面有许多极不稳定的断裂的化学键,通常都具有极性,能量很高,处于非平衡状态,它们极易与周围的分子发生作用,以降低其表面能,达到平衡态,由于化学吸附具有选择性,与二氧化碳、甲烷相比,水分子更容易在煤粒表面发生吸附作用^[18,19]。许多学者都对煤吸附水的机理与特性进行了研究,结果表明,水分子在煤表面的吸附从微观上看,主要是水分子与煤表面的相互吸引作用,其中包括范德华力与氢键作用,而煤中的自由水主要是通过范德华力与煤结合,吸附水则主要依靠氢键作用。煤对水分子的吸附属于多层吸附,第一层吸附主要是由于煤对水分子的氢键作用^[20],其余水分子层以第一层吸附水为基础与煤相结合。与第一层水分子形成氢键的则是亲水性的含氧官能团,例如羧基或羟基都可以作为氢键的供体或受体与水分子结合,形成一个个的吸水活性中心,其余水分子围绕这些吸水中心聚集过来形成水簇,进而完成水分子在煤表面的吸附。可见煤吸附水时,第一层水分子吸附的完成在整个水分吸附过

程中起关键作用。

许多的研究采用了各种实验方法或利用更精密的仪器研究了褐煤中水的存在形式,从微观的角度出发对褐煤中水分进行了更细的划分。Deevi及其合作者^[21]通过研究褐煤干燥过程中物理结构的变化,将褐煤中的水分做了进一步的分类,认为其水分形式可分为四类:表面自由水、毛细管冷凝水、与极性基团或阳离子结合的水以及无机物和有机物化学分解所得的水。毛细管冷凝水和与极性基团或阳离子结合的水都可以归为内在水分。Karthikeyan等^[22]进行了更深入的研究,对水分的划分也更具体:他们将褐煤中水分分成了五类,即表面水、游离水(有两种类型)、内吸附水和毛细水。其中表面水指吸附在褐煤表面的水分;游离水主要指煤颗粒间的水分和吸附在煤颗粒表面的水分;内吸附水指煤颗粒的微孔和毛细孔中的水分;毛细水主要指存在于煤颗粒之间的毛细孔中的水。关于褐煤中水的存在形式有多种分法,目前还没有统一的分类方法,多数研究者将褐煤中水分按照外在水、内在水和凝结水进行分类。

1.4 热处理对褐煤表面的疏水强化

对褐煤进行热处理(包括低温热解和加压水热处理),会带来煤的物理和化学结构变化,明显会降低褐煤的亲水性,强化其表面疏水性。已有的研究表明,其表面疏水性强化主要归因于以下的原因。

1.4.1 褐煤中含氧官能团的脱除和化学结构改变

煤中的氧分为极性态氧和非极性态氧,前者如羟基、羧基、酚羟基,它们通过氢键和水分子进行缔合,活性较强,具有较强的亲水性;后者常见的如醚基等,这类分子中氧的极性较弱,与水的缔合作用力较小,为非活性氧。理论分析和科学研究结果证明^[23],对褐煤表面润湿性影响最大的是以含氧官能团形式存在的极性态氧。含氧官能团的极性,以偶极作用力与水分子中的氢通过氢键形式缔合,表现出强的亲水性。对煤表面润湿性研究发现^[24,25],煤的润湿性与其表面含氧基团类型和含量密切相关,各种含氧基团对煤表面润湿性的贡献有很大的不同。褐煤表面强亲水性主要是由羧基和