

研究论文

无机盐与表面活性剂在低阶煤表面的协同吸附

王梦霞¹,车晓宇¹,吕梦璇¹,李琳¹,张庆建²

(1. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 山东出入境检验检疫局 检验检疫技术中心, 山东 青岛 266500)

摘要:针对低阶煤表面含氧官能团多、亲水性强、可浮性差等问题,采用非离子型表面活性剂——壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10)和无机盐(NaCl、CaCl₂、AlCl₃)对低阶煤泥表面进行吸附改性研究,分析其协同改性行为。吸附试验表明,NP-10在低阶煤泥表面的平衡吸附量随着其浓度增加逐渐升高,达到一定值后趋于稳定,吸附符合Langmuir等温吸附模型。吉布斯自由能(ΔG)和标准吸附焓(ΔH)为负值,说明该吸附过程为放热且自发过程,吉布斯自由能(ΔG)随温度升高逐渐减小,说明温度的升高能促进吸附过程。吸附动力学研究表明,准二级动力学方程适合描述NP-10在低阶煤泥表面的吸附动力学机制。Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺三种离子能促进低阶煤泥对NP-10的吸附,其中Al³⁺的促进效果最好,Ca²⁺次之,最后为Na⁺。X射线光电子能谱(XPS)试验表明,低阶煤泥表面吸附NP-10后,煤泥表面碳元素含量显著增高,氧元素含量明显降低,说明NP-10的亲水基与低阶煤泥表面的含氧官能团结合,实现了对煤泥表面含氧官能团的有效覆盖,提高了低阶煤泥的疏水性。Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺三种阳离子电解质的加入,使低阶煤泥表面的氧元素含量分别降低了5.79%、6.77%、7.42%,含氧官能团含量进一步减少,尤其对C—O官能团影响最为显著。3种阳离子电解质都能促进低阶煤泥对壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10)的吸附,促进效果为Al³⁺>Ca²⁺>Na⁺。

关键词:电解质;表面活性剂;低阶煤;XPS

中图分类号:TD923

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0077-09

Synergistic adsorption of inorganic salt and surfactants on the surface of low rank coal

WANG Mengxia¹, CHE Xiaoyu¹, LYU Mengxuan¹, LI Lin¹, ZHANG Qingjian²

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;

2. Inspection and Quarantine Technology Center, Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266500, China)

Abstract: The low rank coal surface with oxygen-containing functional groups was strong hydrophilicity and poor floatation. This study used the non-ionic surfactant nonylphenol polyoxyethylene ether (NP-10) and inorganic salt (NaCl, CaCl₂, AlCl₃) to adsorb and modify the surface of low rank coal, and further to investigate the synergistic modification behavior. Adsorption experiments show that the equilibrium adsorption capacity of low rank coal slime on NP-10 gradually increases with the increased of its concentration, after that it tends to be stable when it reaches a certain value. The adsorption is in accordance with Langmuir adsorption model. Gibbs free energy (ΔG) and standard adsorption enthalpy (ΔH) with negative value show that the adsorption process is spontaneous exothermic. ΔG gradually decreases with the increase of temperature, indicating that increasing temperature can promote adsorption. Adsorption kinetics results show that quasi-second order kinetic adsorption mode is suitable for the adsorption of NP-10 on low rank coal surfactants. The addition of Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺ can promote the adsorption of NP-10 on the low rank coal slime, among which the promotion effect of Al³⁺ is the best, followed

收稿日期:2018-07-22;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18072201

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51474140)

作者简介:王梦霞(1996—),女,山东济南人,主要从事矿物(煤)分选理论与工艺研究。E-mail:dearwmx216@163.com。通讯作者:李琳,副教授,博士生导师,主要研究方向为矿物(煤)分选理论与工艺、矿物资源综合利用、矿山环境治理。E-mail:lilin1983123@163.com

引用格式:王梦霞,车晓宇,吕梦璇,等.无机盐与表面活性剂在低阶煤表面的协同吸附[J].洁净煤技术,2019,25(1):77-85.

WANG Mengxia, CHE Xiaoyu, LYU Mengxuan, et al. Synergistic adsorption of inorganic salt and surfactants on the surface of low rank coal[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 77-85.



移动阅读

by Ca^{2+} , and finally Na^+ . X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results show that the content of carbon element on coal surface significantly increases after adsorption, while the content of oxygen element significantly decreases. It reveals that the hydrophilic group of NP-10 is combined with the oxygen-containing functional groups on the surface of low rank coal, which effectively covers the coal surface and improves the hydrophobicity of coal slime. Due to addition of Na^+ , Ca^{2+} and Al^{3+} , the content of oxygen element on the surface of coal after adsorption are reduced by 5.79%, 6.77% and 7.42%, respectively. The contents of oxygen-containing functional groups on the surface of the low-rank coal also decrease, especially C—O functional groups. All the three cations could promote the adsorption of NP-10 on the surface of low-rank coal slime, the promotion efficiency of three cations is $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$.

Key words: electrolyte; surfactant; low rank coal; XPS

0 引 言

根据 GB/T 17607—1998《中国煤层煤分类》,低阶煤是 $Q_{\text{gr,maf}} < 24 \text{ MJ/kg}$ 的煤,煤类包括肥煤、长焰煤和褐煤等。我国已探测的煤炭储量为 10 200 亿 t,其中 55% 以上是煤化程度低的低阶煤。低阶煤具有低硬度、易风化等特点,在开采和分选过程中会产生大量煤泥,因此浮选是当前以低阶煤为代表的细粒煤泥常用的有效分选方法之一。但低阶煤表面具有较多含氧官能团、孔隙较发达且可浮性较差,工业浮选中药剂消耗高、浮选效率低。贺萌等^[1]研究了 NP-10 在低阶煤表面的吸附特性及对润湿性的影响,发现一定量的 NP-10 能显著增强煤泥表面疏水性,有效提高了低阶煤泥的可浮性。唐晓燕^[2]研究了 Span80 表面活性剂对褐煤的影响,发现 Span80 在褐煤表面的吸附能大幅减小褐煤的亲水性,增加精煤回收率。Erol 等^[3]研究了表面活性剂对细粒煤泡沫浮选的影响,研究表明,添加适量的活性剂可明显提高细粒煤的浮选效率。此外,部分学者在浮选中加入无机电解质以提高低阶煤泥的浮选性能。韩艳娜^[4]将无机电解质加入低阶煤浮选过程中,发现精煤产率显著提高。蔡雨初等^[5]研究表明,在氧化煤泥浮选中添加无机电解质可提高精煤产率和可燃体回收率。Forrest 等^[6]研究表明煤泥浮选中加入无机电解质能在一定程度上抑制气泡合并,增加非合并气泡的数量,提高煤颗粒与气泡碰撞的几率,进而促进煤泥浮选,且低阶煤的浮选产率随无机盐离子浓度增加而增加。Paulson 等^[7]提出无机电解质具有增加溶液起泡的能力,且阳离子更明显,其能力随价态不同而异,价态越高对低阶煤泥浮选的影响越大,可利用这一特点,通过添加无机电解质进一步提高低阶煤泥的浮选产率。余萍^[8]研究溶液化学环境对煤浮选涉及的三相性质的影响,发现无机电解质能使水溶液的表面张力升高,且高浓度、高价电解质更有利于气泡与颗粒的碰撞、黏附。任晓蓉等^[9]提出无机电解质是表面活性剂配方中的主要

添加剂,在低阶煤浮选过程中加入无机电解质可提高其表面活性,进而提高浮选产率。

本文以壬基酚聚氧乙烯醚 (NP-10) 为浮选促进剂,研究其在低阶煤泥表面的吸附特性及机理,并研究不同价态阳离子无机盐 (Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+}) 对其机理的影响,揭示表面活性剂对低阶煤泥表面吸附改性特征和浮选机理,实现低阶煤煤泥的高效分选,为我国低阶煤资源的开发利用提供技术支撑。

1 试 验

1.1 试验样品及试剂

1.1.1 试验煤样

试验所用低阶煤泥样品取自神东煤炭集团洗选中心大柳塔选煤厂,依据 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》分析煤泥样品。样品中 M_{ad} 、 A_{ad} 、 V_{ad} 、 FC_{ad} 依次为 5.29%、20.46%、28.14%、46.11%,说明试验样品为长焰煤~不黏煤。

使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) (Nicolet380 型) 测试煤样表面的官能团种类 (图 1),发现低阶煤泥表面有 C—O (—OH、C—O—C)、C=O 和 O—C=O 等含氧官能团,易与水产生氢键结合,在煤粒表面产生水化膜,是浮选过程中低阶煤泥可浮性差的主要原因。

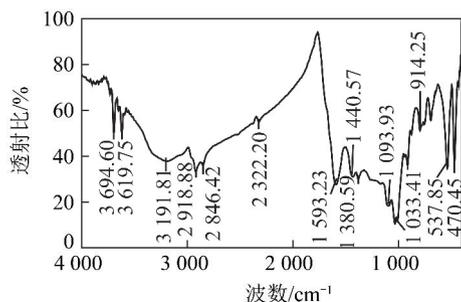


图 1 煤样的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR Spectra of coal samples

1.1.2 试验试剂

试验中使用的非离子型表面活性剂是天津市广成化学试剂有限公司的化学纯壬基酚聚氧乙烯醚 (NP-10),其结构如图 2 所示。氯化钠 (NaCl)、氯

化钙(CaCl_2)、氯化铝(AlCl_3)均为分析纯,分别购于都市科隆化学品有限公司、天津市科密欧化学试剂有限公司、天津市大茂化学试剂厂。

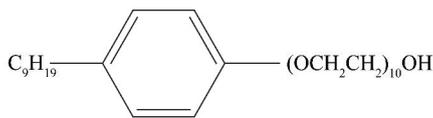


图2 非离子型表面活性剂 NP-10 的分子结构式

Fig. 2 Molecular structure of NP-10 as a non-ionic surfactant

1.2 试验方法

1.2.1 吸附试验

配制一系列浓度的 NP-10 溶液,取 0.5 g 大柳塔煤样于 100 mL 锥形瓶中,在锥形瓶中分别加入 25 mL 不同浓度的 NP-10 溶液。摇匀后将锥形瓶置于恒温水浴振荡器(SHZ-82A 型)中振荡 24 h 后取出用真空泵抽滤,留取滤液。用紫外可见分光光度计(SP-756 型)测其吸光度,绘制不同温度(35、45、55 °C)下的吸附等温线。控制质量浓度 1 g/L

的 NP-10 溶液在振荡器中的振荡吸附时间不同,绘制 35 °C 环境下的吸附量-时间曲线。使用上述吸附试验方法开展不同价态阳离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+})对 NP-10 在低阶煤泥表面吸附影响的试验。

1.2.2 X-射线光电子能谱仪(XPS)试验

使用 ESCAL-AB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对煤泥表面的 C、O、N、S 和 Si 元素进行宽程扫描测试,并对 C 元素进行窄程扫描测试。测试条件:500 μm 单色化铝阳极靶($\text{AlK}\alpha$),束斑, 5×10^{-8} Pa 分析室真空度。

2 试验结果及讨论

2.1 等温吸附试验

试验样品分别在 NP-10 及不同种类无机电解质 NaCl、 CaCl_2 、 AlCl_3 和 NP-10 的混合溶液中吸附 24 h 后,在不同温度(35、45、55 °C)下的吸附等温线如图 3 所示。

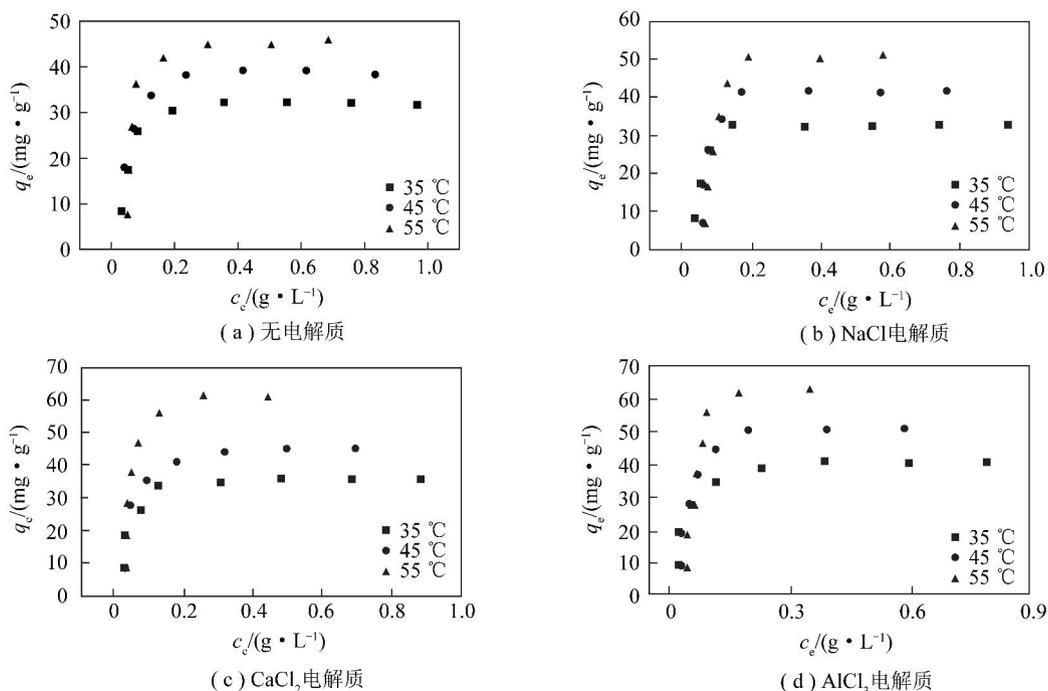


图3 不同温度下 NP-10 在低阶煤泥表面的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm of NP-10 on coal surface at different temperature

由图 3 可知,不同温度下 NP-10 在低阶煤泥表面的吸附规律相似,3 种无机电解质的加入对其吸附规律无显著影响。煤泥对 NP-10 的平衡吸附量都随其浓度增加逐渐升高,但浓度大于 0.2 g/L 后,平衡吸附量基本趋于稳定;煤泥对 NP-10 的饱和吸附量也随着溶液温度的升高而升高。35 °C 时,低阶煤泥在 NP-10 溶液和加入 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 溶液中,对 NP-10 的饱和吸附量分别为 31.85、33.02、

34.35、35.26 mg/g,说明电解质的加入能促进低阶煤泥对 NP-10 的吸附,其中 Al^{3+} 的促进效果最好, Ca^{2+} 次之,最后为 Na^+ 。这是由于金属阳离子会降低煤粒表面的 Zeta 电位绝对值,进而降低煤泥表面水化膜的厚度。相同浓度溶液中,3 种金属阳离子对煤泥表面电位的影响程度依次为 $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ 。无机盐通过对疏水基的“盐溶”作用,降低了 NP-10 的临界胶束浓度(CMC)值,增大了表面活性^[10]。

图3表明NP-10在煤泥表面的等温吸附类型符合Langmuir型等温吸附模型。为进一步确定NP-10在低阶煤泥表面的等温吸附模型,对试验数据进行Langmuir和Freundlich吸附方程拟合,拟合曲线如图4和图5所示,拟合参数见表1。

Langmuir吸附等温方程为

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

其直线形式为

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

Freundlich吸附等温方程为

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

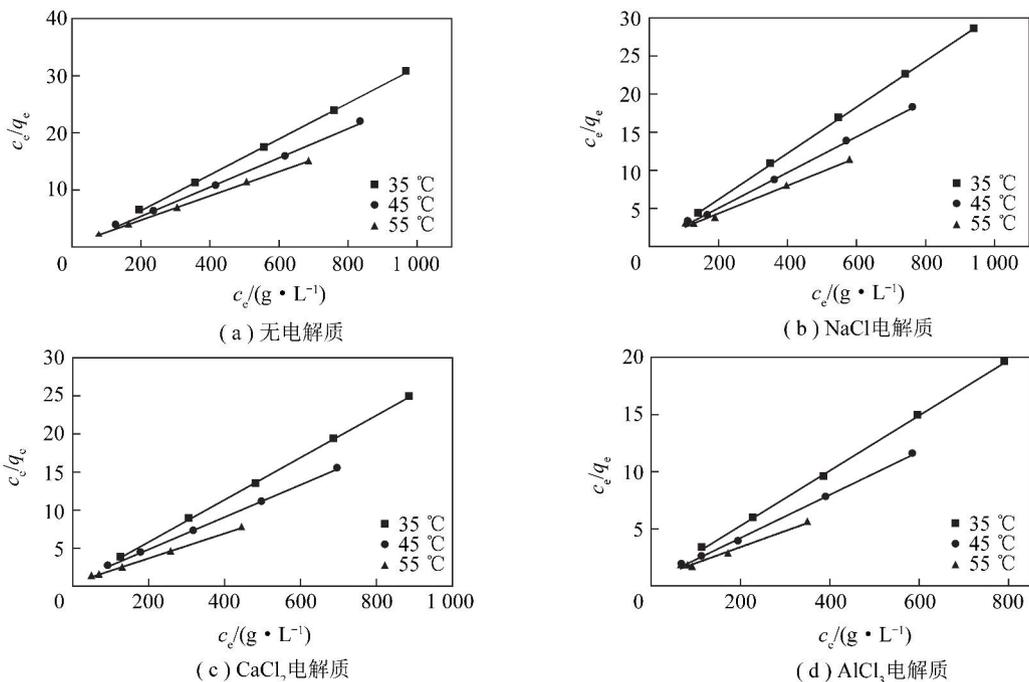


图4 Langmuir吸附方程的拟合曲线

Fig. 4 Fitting curve of fitting Langmuir adsorption equation

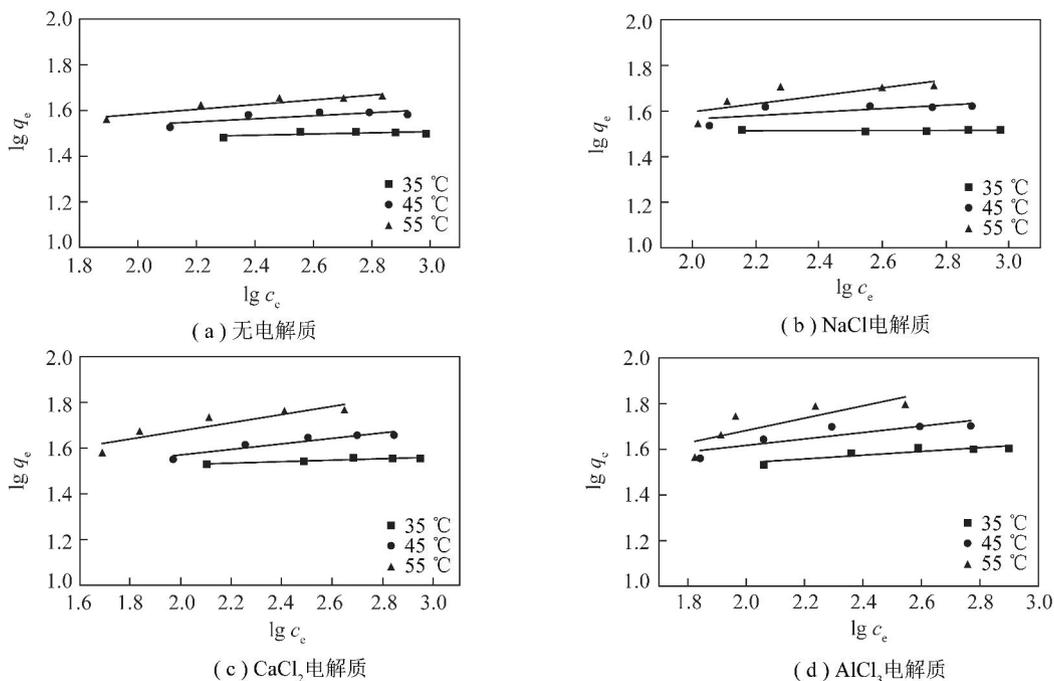


图5 Freundlich吸附方程的拟合曲线

Fig. 5 Fitting curve of fitting Freundlich adsorption equation

表1 Langmuir 和 Freundlich 吸附方程的拟合参数
Table 1 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich adsorption equations

电解质种类	温度/°C	Langmuir			Freundlich		
		$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
无	35	31.85	15.43	0.999 4	26.82	0.03	0.431 4
	45	39.06	10.47	0.998 7	25.31	0.07	0.622 0
	55	47.39	6.91	0.999 7	23.81	0.10	0.875 4
NaCl	35	33.00	17.83	0.999 7	32.32	0.02	0.045 1
	45	42.74	11.30	0.998 9	25.78	0.08	0.515 5
	55	54.64	7.87	0.994 0	17.64	0.18	0.614 7
CaCl ₂	35	33.44	24.44	0.999 8	28.82	0.03	0.856 7
	45	43.67	16.39	0.999 7	21.12	0.12	0.884 6
	55	62.50	10.64	0.998 9	20.60	0.18	0.816 2
AlCl ₃	35	39.06	24.89	0.999 5	23.94	0.08	0.794 7
	45	50.76	17.18	0.998 7	21.74	0.14	0.756 5
	55	69.44	11.63	0.983 2	13.93	0.27	0.662 4

其直线形式为

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

式中, q_e 为平衡时吸附剂对吸附质的吸附量, mg/g; q_m 为吸附剂对吸附质的最大饱和度, mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附常数, 与吸附热有关, 代表吸附能力的强弱, L/mg; c_e 为吸附平衡时溶液中吸附质的浓度, mg/L; K_F 为 Freundlich 吸附特征常数, 表示吸附能力大小; $1/n$ 为 Freundlich 吸附特征常数, 表示吸附强度。

由表 1 可知, 不同温度下 NP-10 在样品表面吸附的 Langmuir 吸附方程的 R^2 为 0.999 4、0.998 7、0.999 7, 均大于相同条件下 Freundlich 吸附方程的 R^2 。加入 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 后的 Langmuir 吸附方程的

R^2 也均大于 Freundlich 吸附方程的 R^2 。由此可见, Langmuir 型等温吸附模型能够更好地描述 NP-10 在该煤样表面的吸附类型。

2.2 吸附热力学研究

为进一步研究 NP-10 在煤泥表面的吸附规律, 利用图 3 数据, 分析吉布斯自由能 ΔG 、焓变 ΔH 及熵变 ΔS 等热力学参数(表 2), 计算公式^[11]为

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

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

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

式中, R 为理想气体常数, 取 8.314 J/(mol · K); T 为热力学温度, K; K 为热力学平衡常数。

表 2 热力学参数
Table 2 Thermodynamic parameters

电解质种类	温度/°C	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	K	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(J \cdot (mol \cdot K)^{-1})$
无	35	31.85	10.30	-41.34	-33.74	24.69
	45	39.06	6.97	-41.66	-33.74	24.91
	55	47.39	4.60	-41.84	-33.74	24.68
NaCl	35	33.00	11.90	-41.71	-34.36	23.88
	45	42.74	7.53	-41.86	-34.36	23.59
	55	54.64	5.24	-42.19	-34.36	23.88
CaCl ₂	35	33.44	16.30	-42.52	-34.89	24.78
	45	43.67	10.90	-42.84	-34.89	25.02
	55	62.50	7.09	-43.01	-34.89	24.77
AlCl ₃	35	39.06	16.60	-42.57	-31.93	34.54
	45	50.76	11.40	-42.97	-31.93	34.72
	55	69.44	7.75	-43.26	-31.93	34.54

由表2可知,不同温度下, ΔG 均小于 -40 kJ/mol , 说明该试验可自发进行; ΔH 均小于 0, 说明吸附过程放热; 温度升高时, ΔG 逐渐减小, 说明升高温度促进吸附进行; 电解质阳离子价态增加时, ΔG 逐渐减小, 说明 NP-10 溶液中加入无机电解质阳离子能促进吸附, 强化效果为 $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ 。

2.3 吸附动力学研究

为进一步研究 NP-10 在煤泥表面的吸附行为与 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 协同作用的效果, 开展吸附动力学

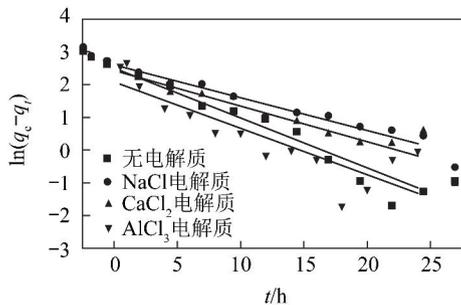


图6 准一级动力学拟合曲线

Fig. 6 Quasi first-order dynamic fitting curves

研究, 采用准一级和准二级动力学方程对试验数据进行拟合, 其直线表达式分别为式(4)、(5)^[12-13], 拟合曲线如图6、7所示, 拟合参数见表3。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

式中, q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

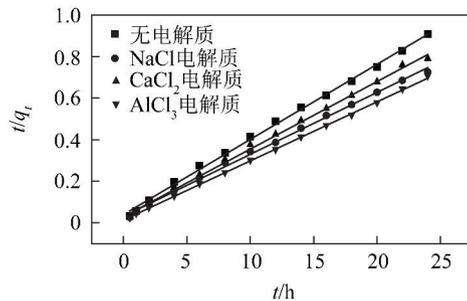


图7 准二级动力学拟合曲线

Fig. 7 Quasi-second-order dynamic fitting curves

表3 动力学方程拟合参数

Table 3 Kinetic equation fitting parameters

电解质种类	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学		
		$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_2	R^2
无电解质	31.85	12.11	0.152 4	0.952 7	31.35	0.036 1	0.997 9
NaCl	33.00	13.43	0.100 2	0.959 9	33.56	0.029 8	0.997 5
CaCl_2	33.44	11.04	0.108 8	0.933 8	34.06	0.032 5	0.997 9
AlCl_3	39.06	7.32	0.141 7	0.754 3	38.21	0.028 4	0.999 6

由表3可知, 在 NP-10 低阶煤泥溶液中加入无电解质时, 准二级动力学方程的相关系数 R^2 大于同条件下准一级动力学方程, 表明该吸附过程更符合准二级动力学方程。主要原因是准一级动力学方程一般表述吸附试验的初始过程, 准二级动力学方程一般表述吸附试验的全过程, 故准二级动力学方程能更真实反映 NP-10 的吸附动力学机制。在加入不同离子 (Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+}) 后准二级动力学方程拟合相关系数依次为: 0.997 5、0.997 9、0.999 6, 均大于加入相同离子后准一级动力学方程拟合相关系数 R^2 。可见, 不同价态阳离子的加入并不会与 NP-10 作用并改变 NP-10 在低阶煤泥表面的吸附行为。

2.4 XPS 分析

X 射线光电子能谱 (XPS) 是一种定性半定量的分析方法, 通过 XPS 检测可分析煤样表面的元

素及其价态形式、表面官能团^[14]。因此, 利用 XPS 检测分析加入不同离子 (Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+}) 前后的煤样。

2.4.1 煤样宽程扫描结果

对该煤样表面的 C、O、N、S 和 Si 元素进行宽程扫描测试, 扫描结果如图8所示。

以该试验煤样的主要元素 (C、O) 为 100% 基准, 分析各煤样的摩尔分数, 计算结果见表4。

由图8可知, 加入 NP-10 和不同无机电解质吸附后的煤样表面 C、O 元素的吸收峰发生突变, 且同时加入 NP-10 和无机电解质阳离子的煤样表面 C、O 元素的吸收峰更加明显, 其中 O 元素的吸收峰剧减, C 元素的吸收峰骤增。

由表4可知, 原样中 O 元素含量多, 表明低阶煤泥表面具有丰富的含氧官能团, 增加了煤样的亲水性。对比吸附前后的煤样, 其表面 C、O 元素的

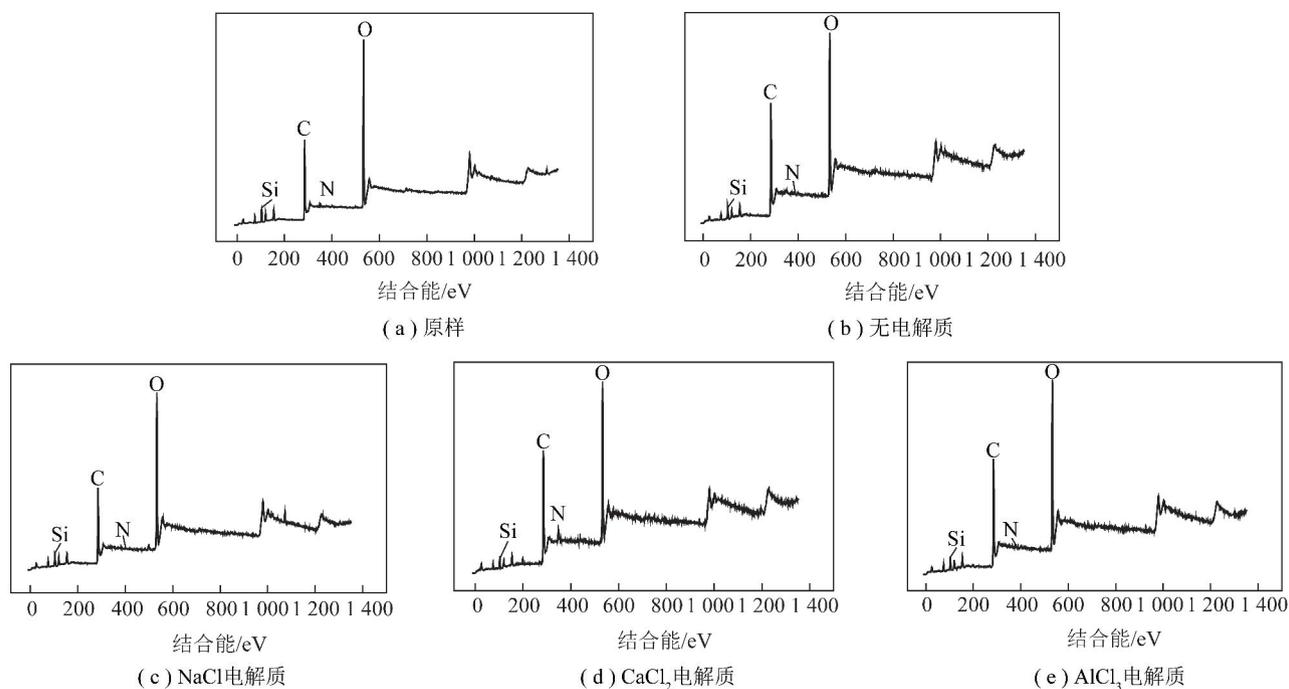


图8 煤样表面的 XPS 宽程扫描

Fig. 8 XPS Wide range scanning of coal sample surface

表4 吸附前后煤样宽扫描对比

Table 4 Comparison of coal sample width scanning before and after adsorption

元素	原样		无电解质		NaCl		CaCl ₂		AlCl ₃	
	结合能/eV	含量/%	结合能/eV	含量/%	结合能/eV	含量/%	结合能/eV	含量/%	结合能/eV	含量/%
C1s	284.78	53.42	284.85	56.62	284.85	62.41	284.82	63.39	284.93	64.04
O1s	532.99	46.58	532.89	43.38	532.76	37.59	532.80	36.61	532.81	35.96

注: C1s 代表主、角量子数为 1、0 的碳元素; O1s 代表主、量子数为 1、0 的氧元素。

中心结合能相近,但含量相差极大。与原煤相比,吸附后煤泥表面 C 元素含量显著增高, O 元素含量明显降低,说明煤泥表面的含氧官能团减少。由此可见, NP-10 有效覆盖了煤泥表面的含氧官能团,提高其疏水性。在 NP-10 溶液中分别加入 Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺ 三种不同价态的阳离子以考察其协同作用, Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺ 的加入使吸附后煤泥表面 O 元素含量分别降低了 5.79%、6.77%、7.42%,说明电解质阳离子的加入与 NP-10 溶液的协同作用下可促进 NP-10 在低阶煤泥表面的吸附,进而减少其表面的含氧官能团,提高其疏水性,其促进效果为 Al³⁺ > Ca²⁺ > Na⁺。

2.4.2 煤样窄程扫描结果拟合分析

XPS 中 O1s 谱图不能真实反映煤泥表面 O 元素的存在形式,由于煤中有机氧与 C 元素密切相关,使用 XPSPEAK41 专业软件对煤泥表面的 C1s 谱图进行分峰拟合,查明不同含氧官能团的变化规律。

吸附前后煤样表面的 C1s 谱图及其分峰拟合谱图如图 9 所示,拟合结果见表 5。

由图 9 可知,曲线拟合效果良好。由表 5 可知,煤样表面含 C 官能团主要是 C—C/C—H,含氧官能团主要是 C—O。与原样相比,吸附后煤泥表面 C—C/C—H 官能团含量增多,含氧官能团含量明显减少,C—O 官能团减少最显著,O=C—O 次之,说明 NP-10 通过含氧官能团吸附在低阶煤泥表面,煤泥表面含氧官能团与 NP-10 结合的大小次序为 C—O、O=C—O、C=O。低阶煤泥中加入 NP-10 后,其表面含氧官能团减少;在低阶煤泥中同时加入 NP-10 和电解质阳离子 (Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺) 后,其表面的含氧官能团含量进一步减少,尤其对 C—O 官能团影响最显著,说明 NP-10 和无机阳离子协同作用下促进 NP-10 的吸附,提高其疏水性,且吸附促进作用效果为 Al³⁺ > Ca²⁺ > Na⁺。

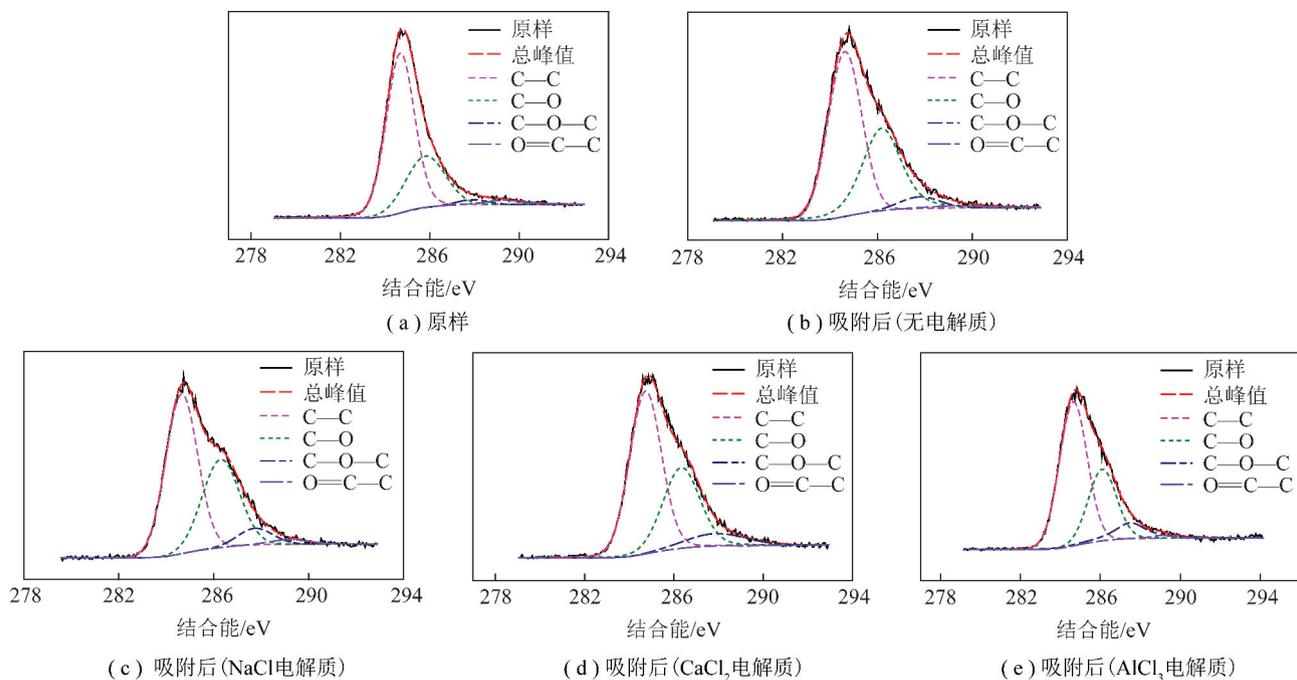


图9 煤样表面的C1s分峰拟合谱图

Fig. 9 C1s Fractal peak fitting spectrum of coal sample surface

表5 吸附前后煤样表面的C1s分峰拟合结果

Table 5 C1s Peak fitting results of coal sample surface before and after adsorption

官能团种类	官能团含量/%				
	原样	无电解质	NaCl	CaCl ₂	AlCl ₃
C—C/C—H	53.76	55.69	55.92	57.88	58.63
C—O	40.53	37.90	35.94	32.97	30.22
C=O	2.38	4.79	6.26	7.92	9.98
O=C—O	3.33	1.62	1.87	1.23	1.17

3 结 论

1) 以非离子型表面活性剂——壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10)为促进剂,大柳塔煤泥为试验样品进行试验研究。通过吸附试验和傅里叶红外光谱仪(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)、Zeta电位等检测手段探讨其促进机理,并深入研究了不同价态无机盐阳离子(Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺)对其机理的影响。

2) 吸附试验和吸附动力学试验表明, NP-10在大柳塔表面的吸附符合Langmuir吸附和准二级动力学吸附模型。通过吸附热力学研究可知,不同温度下NP-10的吉布斯自由能 ΔG 均小于-40 kJ/mol,说明该过程可自发进行;且 ΔG 随着温度升高逐渐降低,说明升高温度能促进吸附过程;吸附的焓变 $\Delta H < 0$,说明吸附为放热过程;电解质的加入能强化吸附过程,其中Al³⁺的强化效果最好,其次为Ca²⁺,最后为Na⁺。

3) XPS结果表明,吸附NP-10后,煤泥表面C元素含量显著增高,O元素含量明显降低,说明NP-10通过含氧官能团吸附在低阶煤泥表面,其疏水基(烷基)伸展在水溶液中,增强了低阶煤泥的疏水性;Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺加入后,低阶煤泥表面的含氧官能团含量进一步减少,尤其对C—O官能团影响最为显著,说明3种阳离子都能够促进低阶煤泥表面对NP-10的吸附,提高其疏水性,对NP-10吸附促进作用的顺序为Al³⁺ > Ca²⁺ > Na⁺。

参考文献(References):

- [1] 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 nonionic surfactant on low-rank coal surface and its influence on wettability[J]. China Sciencepaper, 2017, 12(15): 1704-1710.

- [2] 唐晓燕. 司班 80 表面活性剂预处理改善褐煤的浮选研究[J]. 中国煤炭, 2014, 40(1): 95-97.
TANG Xiaoyan. Research on flotation improvement of lignite using pretreatment by Span 80 surfactant[J]. China Coal Journal, 2014, 40(1): 95-97.
- [3] EROL M, COLDUROGLU C, AKTAS Z. The effect of reagents and reagent mixtures on froth flotation of coal fines[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 71(1/2/3/4): 131-145.
- [4] 韩艳娜. 无机电解质与表面活性剂共同作用对低阶煤表面性质及可浮性的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
- [5] 蔡雨初, 杜美利, 王水利, 等. 无机电解质对水帘矿氧化煤泥浮选效率提升研究[J]. 煤炭工程, 2016, 48(9): 19-21, 25.
CAI Yuchu, DU Meili, LI Shuili, et al. Research on flotation efficiency improvement of inorganic electrolyte for oxidized coal slime[J]. Coal Engineering, 2016, 48(9): 19-21, 25.
- [6] FORREST W R, ADEL G T, YOON R H. Characterizing coal flotation performance using release analysis[J]. Coal Preparation, 1994, 14(1/2): 13-27.
- [7] PAULSON O, PUGH R J. Flotation of inherently hydrophobic particles in aqueous solutions of inorganic electrolytes[J]. Langmuir, 1996, 12(20): 4808-4813.
- [8] 余萍. 不同无机电解质对煤浮选的影响及溶液化学研究.[D]. 太原: 太原理工大学, 2010
- [9] 任小蓉. 谷晓庆. 表面活性剂在煤浮选中的作用机理与应用研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2010(3): 79-81.
- [10] 赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂作用原理[J]. 日用化学工业信息, 2003(17): 16.
- [11] 赵保卫, 石夏颖, 马锋锋. 胡麻和油菜生物质炭吸附 Cu(II) 的影响因素及其机制[J]. 中国科技论文, 2015, 10(24): 2888-2893, 2902.
ZHAO Baowei, SHI Xiaying, MA Fengfeng. Influential factors in adsorption of Cu(II) on biochars derived from flax and rape biomasses and mechanisms[J]. China Sciencepaper, 2015, 10(24): 2888-2893, 2902.
- [12] WEI Liangliang, WANG Kim, ZHAO Qingliang, et al. Kinetics and equilibrium of adsorption of dissolved organic matter fractions from secondary effluent by fly ash[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(7): 1057-1065.
- [13] LIU Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2008, 320(1): 275-278.
- [14] 段旭琴, 王祖诵. 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 Zuyong. Influential factors in adsorption of Cu(II) on biochars derived from flax and rape biomasses and mechanisms[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2010, 29(3): 498-501.