

煤泥对木质素系分散剂的吸附性能研究

李婷婷,吴国光,孟献梁,褚睿智,苗真勇,方强,康兆广
(中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221116)

摘要:为了解木质素系分散剂(LS)对煤泥成浆性能的影响,根据LS在煤泥表面的静态吸附试验,采用动力学方程和等温吸附模型对吸附曲线进行拟合分析,研究LS在煤泥表面的吸附作用机理。结果表明:LS初始浓度对吸附过程有显著影响,初始质量浓度为0.4 g/L时,吸附效果最佳;LS初始浓度相同时,吸附量随温度升高而增加;吸附过程符合伪二级动力学方程,吸附速率由表面扩散和颗粒内扩散联合控制;吸附行为符合Langmuir和Freundlich吸附等温方程,热力学参数计算结果表明LS主要通过氢键、静电等作用自发吸附在煤泥表面,通过增加煤泥表面润湿性,提高浆体分散稳定性。

关键词:煤泥;木质素系分散剂;水煤浆;吸附动力学

中图分类号:TQ536 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2014)03-0117-04

Study on Adsorption Performance of Coal Slime to Lignosulfonates Dispersant

LI Ting-ting, WU Guo-guang, MENG Xian-liang, CHU Rui-zhi,
MIAO Zhen-yong, FANG Qiang, KANG Zhao-guang

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: In order to understand the influence of lignosulfonates dispersant (LS) on the slurry ability of coal slime, the adsorption mechanism of LS in coal slime surface was carried out through static adsorption experiments and the adsorption curves were analyzed by kinetic equations and isothermal adsorption models. The results showed that the initial concentration of LS had notable effects on adsorption. The best absorption effect could be obtained while the initial concentration of LS was 0.4 g/L. Meanwhile, the adsorption capacity increased with temperature at the same concentration of LS. Adsorption process fit well pseudo second order kinetics equation and the adsorption rate of LS on the coal slime was controlled by the combination of surface diffusion and intraparticle diffusion. The adsorption behaviors well accorded with the Langmuir and Freundlich isotherm equation. The thermodynamic parameters calculation results indicated that LS spontaneously adsorb on the coal slime to increase the surface wetting properties of coal slime as well as the stability of coal slime water mixture by hydrogen bond and static electricity functions.

Key words: coal slime; lignosulfonates dispersant; coal water slurry; adsorption kinetics

0 引言

煤泥作为煤炭分选加工副产品,具有粒度细、水分和灰分高、黏度大等特点,回收综合利用面窄,国内大部分矿区对煤泥进行废弃或低价销售处理,造成环境污染和资源浪费^[1]。煤泥水煤浆是在高浓度水煤浆基础上发展起来的煤泥燃用技术,是解决

煤泥资源化利用的理想途径,以煤泥为原料制备的水煤浆已成为目前比较经济实惠的清洁煤代油燃料^[2]。煤泥水煤浆是非均相液固悬浮液,为热力学不稳定体系,煤泥颗粒中矿物质含量高,煤泥成浆浓度高,但煤粒在重力和其他外力作用下,极易团聚,使浆体黏度升高,浆体稳定性和流动性变差。因此有必要选择与之匹配的水煤浆分散剂以改善煤泥表

收稿日期:2013-11-09;责任编辑:代艳玲 DOI:10.13199/j.cnki.cst.2014.03.031

基金项目:中国矿业大学研究生实践与科研创新课题专项基金资助项目(GSF122109)

作者简介:李婷婷(1988—),女,河南信阳人,硕士研究生。E-mail:litit8811@163.com。通信作者:孟献梁,副教授,E-mail:kevin-meng@163.com

引用格式:李婷婷,吴国光,孟献梁,等.煤泥对木质素系分散剂的吸附性能研究[J].煤炭科学技术,2014,42(3):117-120,124.

LI Ting-ting, WU Guo-guang, MENG Xian-liang, et al. Study on Adsorption Performance of Coal Slime to Lignosulfonates Dispersant [J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(3): 117-120, 124.

面性质,有效提高煤泥成浆性能。目前针对煤泥水煤浆分散剂的研究还较少,主要集中在造纸废液方面。张胜局等^[3]首次利用造纸黑液作为煤泥浆的分散剂,制备了具有良好稳定性和流变特性的煤泥水煤浆;李效其等^[4]采用造纸废液中木质素等作为分散活性剂,废水作为稀释剂制备了环保经济型煤泥水煤浆。造纸废液中含大量的木质素,它通过吸附作用在煤泥表面^[5-6],增加煤泥颗粒的分散稳定性。煤泥水煤浆的成浆性能与煤对木质素的吸附特性密切相关^[7-8],但国内外对其在煤泥水界面的吸附作用机制研究较少。基于此,笔者以煤泥为吸附剂,采用动力学模型描述其对木质素系分散剂(LS)的吸附行为,并对Langmuir和Freundlich等温吸附方程的适用性进行了探讨。通过研究LS在煤泥颗粒表面的吸附分散性能,指导木质素系分散剂在煤泥制浆工艺中的应用,以降低煤泥制浆成本,为推动煤泥资源化利用提供理论参考。

1 试验

1.1 原料与仪器

试验原料有:阴离子型木质素系水煤浆分散剂、布尔台选煤厂浮选煤泥。试验仪器有:UV-2550型紫外分光光度计;SHA-C(A)型(测速)水浴恒温振荡器;TD5A型离心机(转速4 000 r/min)。

1.2 吸附试验

配置一系列不同浓度的LS溶液,准确称取1 g经过干燥处理的煤样于锥形瓶中,分别加入25 mL不同质量浓度的LS溶液,用塞子封闭后置于水浴恒温振荡仪中振荡8 h至吸附平衡,悬浮液离心分离得上层清液,稀释分离出的上层清液使其符合比尔定律的浓度范围,用紫外分光光度计测定吸附平衡液的吸光度,换算出溶液的质量浓度,根据吸附前后的浓度差,由式(1)计算LS在煤粒表面的吸附量 Q_e 。

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_e 分别为LS吸附前和吸附平衡时的质量浓度,g/L; V 为溶液体积,mL; m 为煤样质量,g。

2 结果与讨论

2.1 LS 初始质量浓度对煤泥吸附的影响

在25 °C下,不同质量浓度LS在煤泥表面的平衡吸附量与吸附率的关系如图1所示。

从图1可以看出,随着LS初始质量浓度的升

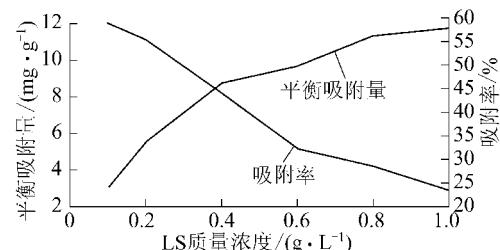


图1 LS质量浓度对煤泥吸附的影响

高,煤泥表面的平衡吸附量增加,但增加趋势渐缓,因此吸附率逐渐下降。LS质量浓度约为0.4 g/L时,吸附效果最佳。LS初始质量浓度为0.6 g/L时,吸附量和吸附率曲线均出现拐点,这与煤泥表面和LS间作用力的改变有关。吸附过程中部分LS通过其疏水端与煤泥表面通过分子间力相结合,以亲水端伸入水中,增加煤泥表面亲水性,提高煤泥水煤浆的成浆性。同时,LS中亲水性磺酸基与煤泥表面的含氧官能团间存在氢键作用;另一方面,由于煤泥中黏土矿物含量高,吸附了大量的钙、镁等阳离子^[9],阴离子型LS将与煤泥表面的阳离子产生化学络合作用,减少了LS的有效作用量。LS浓度较低时,颗粒表面物理吸附和化学吸附共存,煤泥对LS有足够的吸附位点,吸附率高;随着LS浓度升高至0.6 g/L时,煤粒表面未被覆盖的活性吸附位减少,物理吸附基本达到平衡,而化学吸附逐渐占主导地位,故吸附量和吸附率曲线在浓度0.6 g/L下,均出现拐点;浓度进一步升高至0.8 g/L时,吸附趋于饱和,吸附达平衡后将不再继续,因此吸附量虽较高,但吸附率下降。

2.2 温度对煤泥吸附LS的影响

由于工业制浆一般在室温下进行,而在南方地区,水煤浆夏天输送的浆温能达到46 °C甚至更高^[10],因此研究了298、308、318 K下LS在煤泥表面的吸附等温线,结果如图2所示。

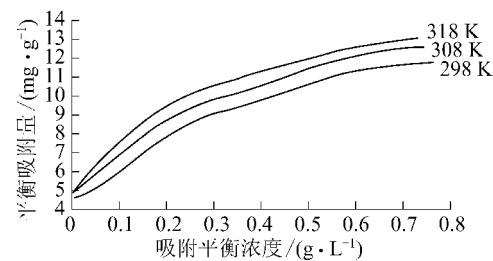


图2 温度对LS在煤泥表面吸附等温线的影响

由图2可知,初始质量浓度相同时,平衡吸附量随着温度升高而增加,初始质量浓度为0.8 g/L,吸附达饱和。温度由298 K升高到308 K时,最大吸

附量升高了6.87%,而由308 K增加到318 K时,最大吸附量只升高了3.81%,增幅减小。可能是由于低温下,吸附以物理吸附为主,升高温度,化学吸附逐渐产生影响;同时,温度还会影响水和LS在煤粒表面的竞争吸附,2种作用的共同影响使得升温有利于吸附的进行。

2.3 煤泥对LS的吸附动力学研究

当LS质量浓度0.4 g/L,温度分别为298、308、318 K时,吸附时间对吸附量的影响如图3所示。

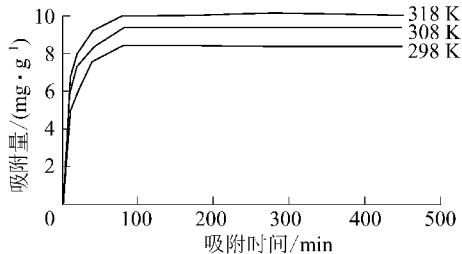


图3 LS在煤泥表面吸附量与吸附时间的关系

由图3可知,LS在煤泥表面的吸附反应过程基本符合溶液中物质在吸附剂上吸附的3个必要步骤:开始时,吸附速率极快;随着时间的延长吸附速率减小,吸附量逐渐增加;约在80 min时出现吸附平台,达到吸附平衡。这是因为开始时,吸附发生

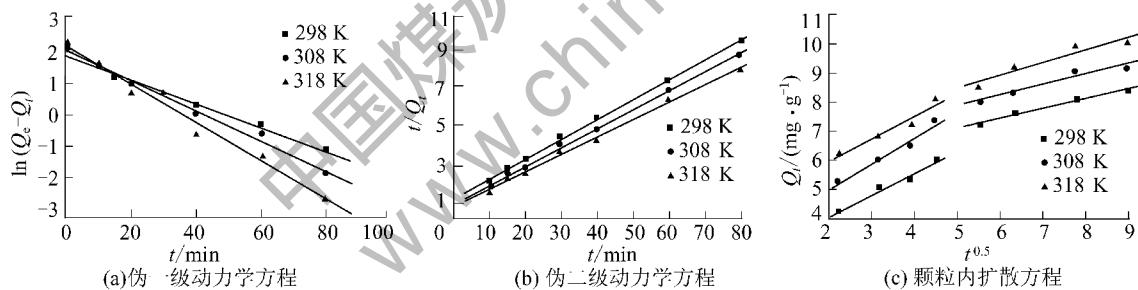


图4 不同温度时煤泥吸附LS的3种动力学方程拟合曲线

表1 不同温度下LS的动力学参数

温度/K	伪一级动力学方程		伪二级动力学方程		颗粒内扩散方程	
	k_1/min^{-1}	r	k_2	r	k_p	r
298	0.034	0.992	0.013	0.997	0.655	0.972
308	0.044	0.994	0.017	0.999	0.611	0.971
318	0.055	0.991	0.017	0.998	0.609	0.981

注: k_2 单位为 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_p 单位为 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$; r 为相关系数。

由表1可以看出,煤泥吸附LS的伪二级动力学模型的相关系数值均大于0.997,且由伪二级动力学方程计算出LS的平衡吸附量 Q_e 为8.68 mg/g,与试验值8.77 mg/g极为接近,表明伪二级动力学方程描述煤泥表面吸附LS的动力学行为比较合适,由

在固体表面,吸附位点多,吸附容易发生。随着反应的进行,煤粒表面逐渐饱和,吸附由表面向孔隙内扩散,阻力增大,吸附速率减慢,吸附基本达到平衡。吸附过程的动力学研究主要用来描述吸附剂吸附溶质的速率,吸附速率控制了吸附质在固-液界面的停滞时间,为了全面考察煤泥对LS的吸附特性,找到最适合描述该吸附过程的动力学模型,选用以下3种动力学方程进行分析。

1) 伪一级吸附动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

式中: Q_t 为 t 时刻煤泥对LS分散剂的吸附量,mg/g; k_1 为伪一级吸附速率, min^{-1} 。

2) 伪二级吸附动力学方程:

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (3)$$

式中, k_2 为伪二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

3) 颗粒内扩散方程:

$$Q_t = k_p t^{0.5} + D \quad (4)$$

式中: k_p 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$; D 为粒子扩散方程常数。

用上述3种动力学方程对图3数据进行线性拟合,结果如图4所示,各个方程动力学参数见表1。

此可推知此吸附主要为化学吸附^[11]。伪一级动力学和颗粒内扩散方程也有较好的拟合度,出现多解现象,这在动力学研究中是较常见的,表明LS的吸附过程为复杂的非均相扩散传质过程。

由于伪二级动力学方程不能确定吸附机理,而颗粒内扩散方程可以用来描述LS在煤粒表面的吸附过程。由图4c可知, Q_t 与 $t^{0.5}$ 的关系曲线分为2部分,分别表示吸附过程的表面扩散阶段和颗粒内扩散阶段。该曲线不通过原点,这表明LS在煤泥表面上吸附的颗粒内扩散过程是该吸附速率的控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤,吸附速率是受液膜扩散和颗粒内扩散等过程的联合控制^[12]。图4c中第二阶段的吸附拟合直线斜率较小,说明LS在煤泥颗粒内扩散过程较慢,且随着时间的变化吸附作用

也没有明显增强。

2.4 煤泥对LS的吸附等温方程

描述等温吸附平衡方程有Langmuir、Freundlich和BET等,Langmuir和Freundlich方程多用来描述水溶液中的吸附规律,故采用这2种吸附方程对不同温度下吸附等温线进行拟合。

1) Langmuir等温方程为

$$1/Q_e = 1/Q_{em} + 1/(bQ_{em}C_e) \quad (5)$$

式中: Q_{em} 为饱和吸附量,mg/g; b 为Langmuir常数,与温度有关。

2) Freundlich等温方程为

$$\ln Q_e = \ln K_f + \ln C_e/n \quad (6)$$

式中: K_f 为表征吸附能力的常数; n 为表征吸附强度的参数。

分别用Langmuir和Freundlich等温方程对图3中数据进行拟合,结果见表2。

表2 不同温度下LS在煤泥表面吸附方程拟合参数

温度/ K	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	b	$Q_{em}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r	K_f	n	r
298	8.11	13.49	0.995	13.56	2.82	0.990
308	12.50	13.33	0.987	14.03	3.36	0.995
318	18.75	13.33	0.991	14.56	3.55	0.998

从表2可以看出,Langmuir和Freundlich方程对试验数据的拟合结果都较好,相关系数均在0.98以上。由Langmuir方程拟合参数可知,随着温度的升高,吸附过程的平衡常数 b 逐渐增加,而饱和吸附量 Q_{em} 有所下降。温度能增加分子在溶液中的扩散速率,这说明此吸附过程吸附量大小与颗粒内部结构有关。随着温度的升高,Freundlich方程中表征吸附推动力相对大小的参数 n 增加了11.70%,且 n 均大于2,说明LS易于吸附在煤泥表面^[13],同时,表征吸附能力的参数 K_f 也增加了7.37%,表明在研究温度范围内,升高温度可以增加LS的吸附量,提高其对煤泥水煤浆的分散降黏性能。

2.5 吸附热力学性质

为了更好地对吸附过程进行热力学分析,根据下列化学热力学基本关系式可得热力学参数^[14]:

$$\Delta G = -RT\ln K \quad (7)$$

$$\Delta H - T\Delta S = -RT\ln K \quad (8)$$

其中: ΔG 为吸附自由能; R 为热力学常数; T 为温度; K 为吸附平衡常数,与Langmuir常数 b 的关系为 $b=K/55.5$; ΔH 为吸附焓变; ΔS 为吸附熵变。温

度为298、308、318 K时,计算得出吸附自由能 ΔG 分别为-15.14、-16.75、-18.37 kJ/mol, $\Delta H=33.01$ kJ/mol, $\Delta S=161.20$ J/(mol·K)。

LS在煤粒表面吸附的 ΔH 为正值,表明该吸附为吸热过程,升温有利于吸附的进行,与前面吸附等温方程分析结果相一致,且由焓变绝对值小于42 kJ/mol,判断LS主要是通过弱的链烃与颗粒表面的氢键、静电等物理和化学作用吸附在煤泥表面^[15],增加煤泥表面润湿性,使颗粒间形成稳定的空间网状结构,提高煤泥成浆性和浆体稳定性。 ΔG 是表征吸附驱动力的参数^[16],不同温度下 ΔG 均小于零,说明吸附为自发进行的过程。吸附熵变为正值,表明LS在固液界面上的分子运动更混乱,这可能与煤泥表面的不均匀性和LS在煤泥表面的分布及其局域运动有关。

3 结论

1) 静态吸附试验中,随初始浓度升高,LS的吸附量增加,而吸附率逐渐减小,初始质量浓度为0.4 g/L时,煤泥对LS吸附效果最佳。较高浓度下,LS与煤泥表面矿物离子发生配位化学吸附作用,降低了LS有效作用量,故采用LS制备煤泥水煤浆存在最佳添加量。

2) 煤泥对LS的吸附符合伪二级动力学方程,该吸附过程受液膜扩散和颗粒扩散共同控制,减少煤泥制浆搅拌时间,可防止LS进入煤泥孔隙,增加与煤泥表面作用量,提高LS的分散降黏性能。

3) 在298~318 K下,煤泥对LS的吸附平衡数据基本符合Langmuir和Freundlich等温吸附模型。该吸附过程的吉布斯自由能小于0,吸附焓变大于0,故吸附为吸热的自发过程,LS主要是通过氢键、静电等物理和化学作用吸附在煤泥表面,提高了煤泥浆体系的分散稳定性。

参考文献:

- [1] 杨国军.煤泥制备煤泥浆代燃煤用技术的技术经济分析[J].中国煤炭,2008,34(10):76-77.
- [2] 李化健.煤矸石的综合利用[M].北京:化学工业出版社,2010:158.
- [3] 张胜局,何国锋,王永刚,等.利用煤泥与造纸黑液制备水煤浆的试验研究[J].洁净煤技术,2008,14(1):45-47,77.
- [4] 李效其,任瑞鹏,吕永康.造纸黑液和煤泥制备水煤浆的技术研究[J].煤炭转化,2012,35(1):41-45.

(下转第124页)