

## 多喷嘴对置式水煤浆气化细灰的润湿特性

牛永健, 杨 澜, 朱诗杰, 陈雪莉

(华东理工大学上海市煤气化工程技术研究中心)

**摘要:**采用 Washburn 毛细管上升法测定了 5 种不同粒径分布的多喷嘴对置式水煤浆气化细灰的接触角, 分析了煤气化细灰的表面基团、无机矿物晶体质量分数和结晶度等物理化学性质对其润湿特性的影响规律。结果表明, 多喷嘴对置式水煤浆气化细灰的接触角整体随着粒径增大而减小, 但不严格随粒径单调变化, 除粒径之外接触角仍受其他物理化学性质的影响。以 Si-O-Si 和 -OH 为主的表面基团和以 SiO<sub>2</sub> 为主的无机矿物是除粒径外影响颗粒润湿特性的主要因素, 三者含量的增加均有利于颗粒润湿性的增强, 同时红外光谱图中 Si-O-Si 和 -OH 表面基团峰面积与煤气化细灰接触角间存在较好的线性关系。

**关键词:**煤气化细灰; 润湿性; 颗粒粒径; 表面基团; 无机矿物

**中图分类号:** TQ028.2

**文献标志码:** A

煤气化是煤炭清洁高效利用的核心技术<sup>[1]</sup>, 而高压、大容量气流床气化技术, 显示了良好的经济和社会效益, 代表着煤气化的发展趋势。煤组成复杂, 煤中的矿物质在气流床气化过程中转变为熔渣和飞灰。熔渣粒径大, 易与合成气分离并从气化炉排出; 飞灰粒径通常较小, 不易从合成气中脱除, 且 As、Se、Cd 等重金属常会在 PM<sub>2.5</sub> 颗粒中富集<sup>[2]</sup>, 不仅造成系统积灰、堵塞, 还容易引起催化剂中毒、设备腐蚀磨损等问题, 所以煤气化合成气中细灰颗粒的高效脱除非常重要。多喷嘴对置式水煤浆气化技术中粗合成气的除尘净化采用湿法除尘, 颗粒的润湿性是影响湿法除尘效率的关键因素之一, 对小粒径颗粒尤其如此。因此, 研究煤气化细灰的润湿特性对强化煤气流床气化过程中细灰的高效脱除具有重要意义。

目前, 对颗粒润湿性影响的研究主要集中在对煤尘的研究, 对气化细灰润湿性研究较少, 缺少对影响气化细灰润湿特性的物理化学性质的研究。已有研究发现煤尘的润湿性随着粒径的减小而变差<sup>[3-10]</sup>, 矿物质组成和表面基团均对颗粒润湿性有影响。

Gosiewska 等<sup>[11]</sup>研究了煤尘的矿物质组成和接触角的关系, 得出矿物质决定煤尘本身的润湿性的结论; Zdziennicka 等<sup>[12]</sup>表明石英是高表面能的亲水性矿物; 程卫民等<sup>[13-14]</sup>得出无机矿物中以石英为代表的原生矿物是提高煤尘亲水能力的最主要因素, 其含量与接触角呈线性关系, 1020~1100 cm<sup>-1</sup> 处石英的 Si-O-Si 反对称伸缩振动透过率增加会使煤尘颗粒疏水性增强; 村田逞谄<sup>[15]</sup>用化学法定量分析了煤的含氧官能团, 得出羟基对润湿性的影响仅次于羧基。影响煤气化细灰生成的因素很多, 气化条件的改变和煤质特性的不同均会导致煤气化细灰颗粒物理化学性质的差异。潘婵婵<sup>[16]</sup>研究发现煤气化细灰中含有以石英为主的矿物质和以 Si-O-Si 和羟基为主的表面基团, 由此推测煤气化细灰润湿性同样受矿物质组成及表面基团等物理化学性质的影响。本文研究了不同粒度水煤浆气化细灰的润湿特性, 考察除粒径外, 细灰颗粒润湿特性与其物理化学性质尤其是矿物质组成和表面基团之间的内在关系, 为强化煤气化细灰湿法脱除过程提供理论依据。

收稿日期: 2020-03-28

基金项目: 基金项目类别(项目编号)资助项目

作者简介: 牛永健(1994—), 男, 山东人, 硕士生, 主要研究方向为气液固三相分离。E-mail: ecustnyj@163.com

通信联系人: 陈雪莉, E-mail: cxl@ecust.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验用煤气化细灰取自某多喷嘴对置式水煤浆气化工业装置。分别采用  $\Phi 200$  标准筛和气动筛将气化细灰筛分成 5 种不同粒径分布的样品, 分别标记为 GFA1、GFA2、GFA3、GFA4 和 GFA5。采用马尔文激光粒度分析仪 (Mastersizer 2000) 对其粒径进行测量, 结果如表 1 和图 1 所示。

表 1 煤气化细灰粒径  
Table 1 Particle size of coal gasification fine ash

Sample	$P/\mu\text{m}$		$d_{50}/\mu\text{m}$
	Minimum	Maximum	
GFA1	0.631	69.183	12.145
GFA2	0.316	91.201	26.385
GFA3	0.479	181.970	57.077
GFA4	0.550	316.228	87.019
GFA5	0.631	316.228	128.562

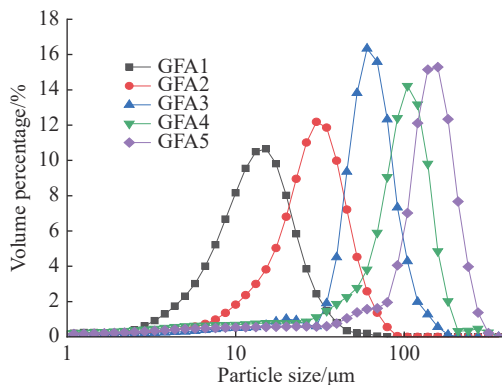


图 1 煤气化细灰粒径分布  
Fig. 1 Particle size distribution of coal gasification fine ash

### 1.2 润湿性表征

颗粒润湿性强弱常采用接触角度量。接触角最常用的测量方法是静滴法和 Washburn 毛细管上升法。Alghunaim 等<sup>[17]</sup>认为利用静滴法测得的是表观接触角, 不是实际接触角, 大多用于定性研究; 并且静滴法在压片的过程中, 压实压力会影响颗粒的表面特性, 导致结果不准确。而 Washburn 毛细管上升法<sup>[18]</sup>操作简单, 可重复性好, 常被用于接触角的测量。Washburn 方程可用式 (1) 表达:

$$h^2/t = (\gamma_l R_{\text{eff}} \cos \theta) / 2\eta \quad (1)$$

式中,  $h$  为液体上升高度, cm;  $t$  为浸渍时间, s;  $\gamma_l$  为液

体的表面自由能,  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ;  $R_{\text{eff}}$  为毛细管的有效半径,  $\mu\text{m}$ ;  $\theta$  为液体和固体之间的接触角, ( $^\circ$ );  $\eta$  为液体的黏度,  $\text{mN}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^1)$ 。

采用 Washburn 毛细管上升法测定细灰的相对接触角, 具体测试方法<sup>[19]</sup>为: 测试前先将 5 种不同粒径的细灰在  $105\text{ }^\circ\text{C}$  鼓风干燥箱中干燥 3 h, 随后取出放入干燥器中冷却约 20 min 后称重, 重复操作至质量不超过总质量的 0.02%。准确称质量等量干燥后的 5 种气化细灰装入下端用滤纸密封的毛细玻璃管中, 保持玻璃管呈竖直状态, 并使玻璃管底部距离桌面 50 mm 左右, 然后让玻璃管自由下落到软质橡胶桌面。重复毛细玻璃管自由下落过程约 5 min, 确保细灰振荡均匀密实到最佳状态, 最后使滤纸与液面接触, 开始计时并观察现象。选取纯度为 99% 的正己烷作为参比液体获得毛细管有效半径  $R_{\text{eff}}$ , 使用去离子水通过实验得出浸润时间与浸润高度的比例关系, 每组实验重复 3 次。液体的表面自由能查表<sup>[20]</sup>计算可得, 代入 Washburn 方程计算得到相对接触角。

### 1.3 分析测量方法

1.3.1 矿物质组成 采用 X'Pert PROMPD 多功能 X 射线衍射仪 (XRD) 测得煤气化细灰的矿物质组成。XRD 测试条件为: 管电压 40 kV, 测试角 ( $2\theta$ ) 范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ , Cu 靶, 测试精度为  $0.02^\circ$ 。采用 RIR 法计算物相质量分数, RIR 结果也称  $K$  值, 是样品与刚玉 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 按照质量比 1 : 1 混合后, 测量样品与刚玉最强峰的积分强度, 可用式 (2) 表达:

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^A = \frac{K^A}{K^{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{I_A}{I_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (2)$$

其中  $I$  为该物相最强峰的积分强度,  $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^A$  称之为以刚玉为内标时 A 相的  $K$  值<sup>[13]</sup>, 可从 PDF 标准卡片中获得。

采用 Jade6.5 对细灰中含有的物相信息进行分析, 如果系统中存在  $N$  个相的质量分数, 可以通过各个物相的 RIR 值求出, 可用式 (3) 计算。

$$\omega_i = \frac{I_i/K_i}{\sum_{i=1}^N I_i/K_i} \quad (3)$$

其中  $\omega$  为物相的质量分数。

1.3.2 表面基团 采用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet 6700) 测定煤气化细灰的红外光谱图, 对其表面基团进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同粒径分布煤气化细灰的接触角

不同粒径煤气化细灰的接触角测量结果如图 2

所示。由图可知,5种细灰样品的接触角最大为 $84.93^\circ$ ,最小为 $45.43^\circ$ ,均为亲水性颗粒。对煤尘颗粒润湿性的研究表明,煤尘颗粒与去离子水接触角是单调变化的,即随着颗粒粒径的增大接触角减小<sup>[4-11]</sup>。5种不同粒径分布的气化细灰与去离子水的接触角总的趋势是随粒径增大接触角减小,但并不是单调变化,其中GFA3的接触角明显偏小。由此推测,该多喷嘴对置式水煤浆气化细灰的润湿特性除受粒径影响外,可能还受其复杂的物理化学特性的影响。

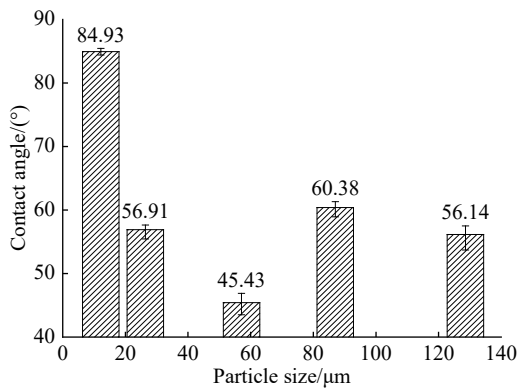


图2 不同粒径煤气化细灰的接触角

Fig. 2 Contact angle of coal gasification fine ash with different particle sizes

## 2.2 煤气化细灰润湿特性影响因素

分别测定5种煤气化细灰的红外光谱图和XRD谱图并计算,得到红外光谱图中主要表面基团峰面积、细灰颗粒中矿物质组成及结晶度、矿物质的质量分数等,分析表面基团和矿物质组成对颗粒润湿性的影响。

2.2.1 表面基团的影响 利用红外光谱对样品进行特征分析被普遍应用于许多领域。如图3所示,5种不同粒径分布的煤气化细灰的红外光谱谱图形状十分相似,说明细灰表面存在的基团相似。谱图中 $1020\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处的Si-O-Si反对称伸缩振动区间出现明显振动, $3800\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处的醇和酚-OH的伸

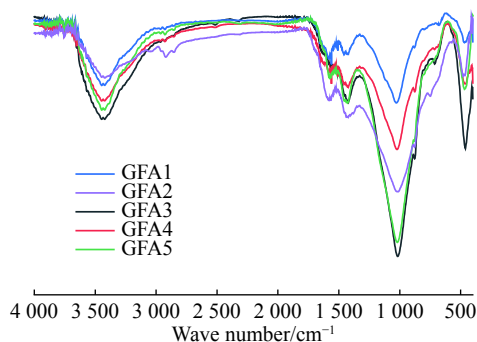


图3 煤气化细灰红外光谱谱图

Fig. 3 Infrared spectra of coal gasification fine ash

缩振动区间同样出现明显振动,说明细灰表面含有Si-O-Si和-OH基团。

对煤气化细灰在Si-O-Si反对称伸缩振动区间和-OH伸缩振动区间峰面积进行量化分析,得到振动区间的峰面积与接触角的相关关系,如图4所示。由图可知,随着振动区间的峰面积增加,接触角减小,润湿性增强,并且GFA3样品在两处振动区间峰面积明显大于其他样品。 $1020\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处的Si-O-Si反对称伸缩振动、 $3800\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处的醇和酚-OH的伸缩振动均有利于细灰润湿。

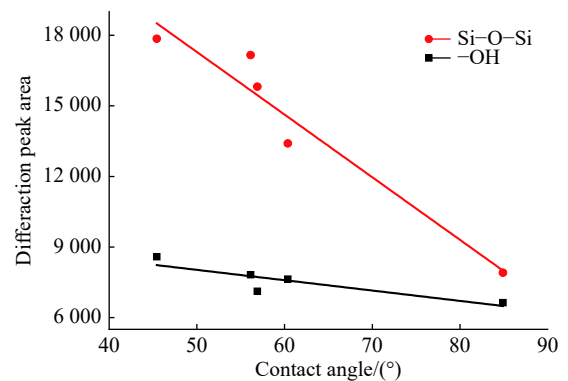


图4 煤气化细灰接触角与Si-O-Si和-OH基团峰面积的关系

Fig. 4 Relationship between contact angle of coal gasification fine ash and peak area of Si-O-Si and -OH groups

对数据进行拟合发现,不同粒径气化细灰的接触角与 $3800\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处醇和酚-OH基团峰面积存在一定线性相关性,其相关系数 $R^2=0.788$ ;与 $1020\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处的Si-O-Si基团峰面积的线性相关性很高,相关系数 $R^2=0.932$ 。

2.2.2 矿物质组成的影响 矿物质组成是影响煤气化细灰润湿性的因素之一,不同矿物具有不同的润湿性特征<sup>[21]</sup>,大多数矿物质是亲水的,其中以石英为主的矿物对润湿性的影响最大。煤气化细灰的XRD谱图如图5所示,由图可知,细灰中石英和方解石的峰强度较高,说明石英和方解石是细灰中的主要无机矿物。

为了明确无机矿物在气化细灰中的物相特征,使用Jade6.5对气化细灰主要矿物结晶进行特征分析。通常情况下,晶体晶粒较大、内部质点排布比较规则时,对应的衍射线也比较强、尖锐、对称,此时认为晶体结晶度较高。在Jade6.5中,结晶度的计算公式如式(4)所示。

$$\text{结晶度} = \frac{\text{衍射峰强度}}{\text{总强度}} \times 100\% \quad (4)$$

5种煤气化细灰中石英和方解石结晶度的分析

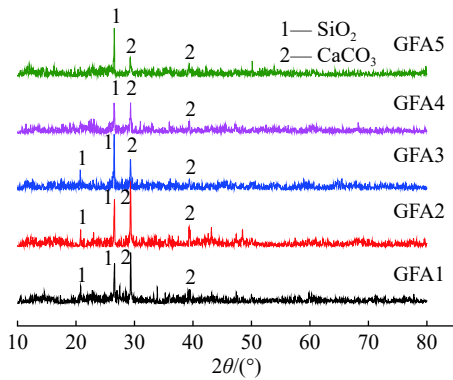


图 5 煤气化细灰 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectrum of coal gasification fine ash

结果如表 2 所示。由表可知,煤气化细灰中石英矿物的结晶度平均保持在 89% 以上,方解石的结晶度显著低于石英,说明石英晶体在细灰中结晶度完整程度高,内部质点排列规则。因此,可以将石英作为深入研究煤气化细灰中无机矿物的代表物相,进行进一步定量分析。

表 2 煤气化细灰矿物质结晶度和石英质量分数

Table 2 Crystallinity and quartz mass fraction of coal gasification fine ash

Sample	Crystallinity/%		$w(\text{SiO}_2)/\%$
	Quartz	Calcite	
GFA1	92	46	30.96
GFA2	98	46	36.36
GFA3	93	33	46.87
GFA4	89	47	41.21
GFA5	92	50	45.72

利用 RIR 法计算  $\text{SiO}_2$  的质量分数结果如表 2 所示,石英的质量分数并未严格随粒径单调变化,GFA3 中石英的质量分数明显偏高,由此一定程度上可以解释其接触角偏低的现象。将气化细灰中石英质量分数和接触角进行拟合,结果如图 7 所示,二者存在一定的线性相关性,相关系数  $R^2=0.779$ 。

由图可知,随着石英质量分数增加,接触角不断减小,润湿性不断增强。由此可得,矿物质石英的含量是影响煤气化细灰润湿性的主要因素,通过量化分析可以确定石英含量,在一定程度上可以预测煤气化细灰的润湿性。

2.2.3 复合因素对煤气化细灰润湿性的影响 通过单一因素对润湿特性影响的分析,发现红外光谱图中  $1020\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{Si-O-Si}$ 、 $3800\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  处的醇和酚-OH 基团的吸收峰峰面积和石英矿物的质量

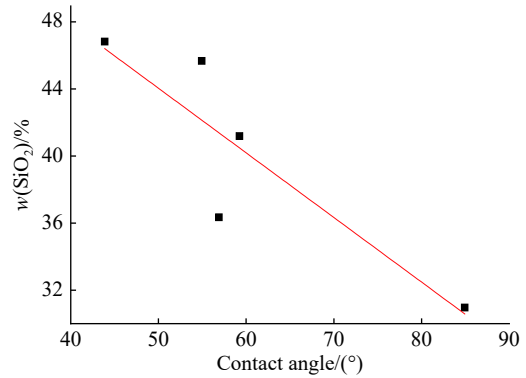


图 6 煤气化细灰接触角与石英质量分数的关系

Fig. 6 Relationship between contact angle of coal gasification fine ash and quartz mass fraction

分数与煤气化细灰的接触角有较好的相关关系。由于石英矿物的结晶度也是重要的影响因素,也一并纳入考虑。

将  $\text{Si-O-Si}$  基团峰面积 (a)、-OH 基团峰面积 (b)、石英矿物的质量分数 (c) 和结晶度 (d) 作为自变量,与煤气化细灰的接触角进行影响因素分析,利用 Origin 软件建立关于接触角的多元回归分析模型,汇总表见表 3。

表 3 煤气化细灰接触角多元回归结果汇总

Table 3 Summary of multiple regression results of contact angle of coal gasification fine ash

Model	Independent variable	R	$R^2$	Adjusted $R^2$	Standard error
1	a	0.965	0.932	0.909	4.560
2	b	0.888	0.788	0.717	8.051
3	c	0.883	0.779	0.706	8.218
4	a,b	0.983	0.965	0.931	3.981
5	a,c	0.971	0.943	0.885	5.134
6	b,d	0.897	0.804	0.608	0.488
7	c,d	0.957	0.917	0.833	6.181
8	a,b,c	0.988	0.976	0.903	4.739

从表 3 中可以看出,在给出的逐步回归拟合模型中,模型 4 的 Adjusted  $R^2$  统计量(又称“调整的复判定系数”)最高,表明模型的整体拟合效果最好;Standard error(又称“均方根误差”)最小,表明模型预测值与真实值之间偏差最小。模型 4 调整的判定系数数值最大,为 0.931,说明自变量能说明因变量的 93.1%,因变量除此之外的 6.9% 需要其他因素解释。模型 4 的均方根误差数值也最小,为 3.981,当均方根误差数值小于 5 时,可以认为线性回归关系较好。进一步对模型 4 做方差分析,结果如表 4 所示。

表4 模型方差分析  
Table 4 Variance analysis of model

Parameter	df	SS	MS	F	Significance F
Regression analysis	2	885.7923	442.8962	27.9407	0.03455
Residual	2	31.7026	15.8513	-	-
Total	4	917.4949	-	-	-

从表4中可见模型的 Significance F(F 显著性统计量) 值为 0.03455, 小于显著性水平 0.05, 所以该方程回归效果显著, 并且方程中至少有一个回归系数显著不为 0。

通过模型 4 可以求出接触角  $\theta$  与 Si-O-Si 基团峰面积数值 ( $m$ )、-OH 基团峰面积数值 ( $n$ ) 的关系式如式 (5):

$$\theta = 147.0362 - 0.00269 m - 0.00638 n \quad (5)$$

利用模型 4 计算得出接触角的模型预测值, 模型预测值和实验值的对比如图 7 所示。

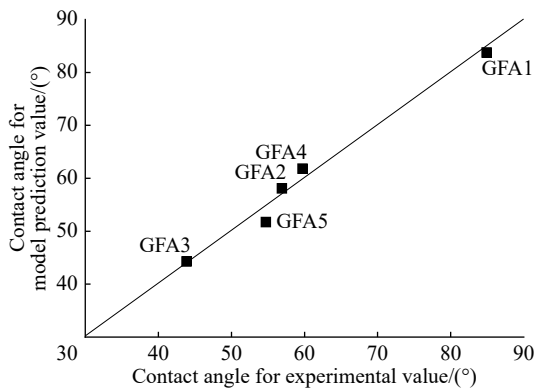


图7 煤气化细灰接触角模型预测效果

Fig. 7 Contact angle prediction renderings of coal gasification fine ash

由图7可知, 所有的数值点都分布在对角线附近, 相对偏差小于 5.9%, 说明样品接触角的模型预测值和实验测定值吻合较好。

### 3 结论

(1) 多喷嘴对置式水煤浆气化细灰的接触角整体随着粒径增大而减小, 但不严格随粒径单调变化, 除粒径之外接触角仍受其他物理化学性质的影响。

(2) 煤气化细灰中以 Si-O-Si 和 -OH 为主的表面基团和以 SiO<sub>2</sub> 为主的无机矿物是除粒径外影响颗粒润湿特性的主要物理化学性质, 三者含量的增加均有利于颗粒润湿性的增强。

(3) 红外光谱图中 Si-O-Si 基团峰面积 ( $m$ ) 和

-OH 基团峰面积 ( $n$ ) 与煤气化细灰颗粒接触角  $\theta$  间存在较好的线性关系, 相关关系式为  $\theta = 147.0362 - 0.00269 m - 0.00638 n$ , 相关系数  $R^2=0.931$ 。随着基团峰面积的增加, 润湿接触角减小, 即润湿性提高。说明以 Si-O-Si 和 -OH 为代表的表面基团峰面积可作为表征同种煤气化细灰润湿特性的量化指标。

### 参考文献:

- [1] 王辅臣, 于广锁, 龚欣, 等. 大型煤气化技术的研究与发展[J]. 化工进展, 2009, 28(2): 173-180.
- [2] 赵承美, 孙俊民, 邓寅生, 等. 燃煤飞灰中细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 的物理化学特性[J]. 环境科学研究, 2004, 2: 71.
- [3] 许琳, 陈雪莉, 朱诗杰, 等. 微细颗粒在固阀洗涤塔内的洗涤脱除特性[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2017, 43(2): 149-155.
- [4] 杨静, 徐辉, 高建广, 等. 粒度对煤尘表面特性及润湿性的影响[J]. 煤矿安全, 2014, 45(10): 140-143.
- [5] 谭焯昊, 王鹏飞, 易波波, 等. 煤尘润湿性能与粒径关系的实验研究[J]. 矿业工程研究, 2018, 33(2): 14-17.
- [6] 董平, 单忠健, 李哲, 等. 超细煤粉表面润湿性的研究[J]. 煤炭学报, 2004, 29(3): 346-349.
- [7] YANG L, ZHU Z N, LI D L, et al. Effects of particle size on the flotation behavior of coal fly ash[J]. Waste Management, 2019, 85: 490-497.
- [8] KIRCHBERG S, ABDIN Y, ZIEGMANN G. Influence of particle shape and size on the wetting behavior of soft magnetic micropowders[J]. Powder Technology, 2011, 207(1-3): 311-317.
- [9] 孔德婷, 马琳鸽, 李永龙, 等. 低阶煤物理性质与化学组成对其润湿性影响[J]. 煤炭加工与综合利用, 2019(5): 36-41.
- [10] 杨静. 煤尘的润湿机理研究[D]. 山东: 山东科技大学, 2008.
- [11] GOSIEWSKA J D, LASKOWSKI J S. Mineral matter distribution on coal surface and its effect on coal wettability[J]. Colloid and Interface Science, 2002, 247: 107-116.
- [12] ZDZIENNICKA B J A. Effect of anionic surfactant and short-chain alcohol mixtures on adsorption at quartz/water and water/air interfaces and the wettability of quartz[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 354(1): 396-404.
- [13] 程卫民, 薛娇, 周刚, 等. 烟煤煤尘润湿性与无机矿物含量的关系研究[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 3: 462-468.
- [14] 程卫民, 薛娇, 周刚, 等. 基于红外光谱的煤尘润湿性[J]. 煤炭学报, 2014, 39(11): 2256-2262.
- [15] 村田逞途. 煤的润湿性研究及应用[M]. 朱春笙. 龚祯祥译. 北京: 煤炭工业出版社, 1992.

- [16] 潘婵婵. 气流床煤气化灰渣的特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [17] ALGHUNAIM A, KIRDPONPATTARA S, NEWBY B M Z. Techniques for determining contact angle and wettability of powders[J]. *Powder Technology*, 2016, 287: 201-215.
- [18] 苟远诚, 冯莉, 张营, 等. 粒径大小对Washburn法测定润湿性的影响[J]. *实验室研究与探索*, 2011, 12: 17-20.
- [19] 孔令云, 曹慧平, 张玉贞. 影响毛细管上升法测矿粉接触角的外因及解决方法[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2017, 9: 85-89.
- [20] 陈敏恒. 化工原理: 上[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [21] CHAU T T. A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(3): 213-219.

## Wettability of Fine Ash From Opposed Multi-Burner Coal Water Slurry Gasification

NIU Yongjian, YANG Lan, ZHU Shijie, CHEN Xueli

(Shanghai Engineering Research Center of Coal Gasification, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The contact angles of five types of fine ash with different particle size distributions from opposed multi-burner coal water slurry gasification were measured by Washburn riser, and the reference solution for measuring the effective radius is n-hexane. X-ray diffraction and fourier infrared spectrometer were used to determine the XRD pattern and infrared spectrum of the fine ash. The surface groups, crystal mass fraction and crystallinity of inorganic minerals were analyzed in order to find out the influence of physical and chemical properties on its wettability. The results show that the contact angle of the opposed multi-burner coal water slurry gasification fine ash decreases as the particle size increases, but it does not change monotonously with the particle size. In addition to the particle size, the contact angle is still affected by other physical and chemical properties. Surface groups mainly composed of Si-O-Si and -OH and inorganic minerals mainly composed of SiO<sub>2</sub> are the main physical and chemical properties that affect the wetting characteristics of particles in addition to particle size. All three factors contribute to the enhancement of particle wettability. There is a good linear relationship between the peak areas of the surface groups of Si-O-Si and -OH in the infrared spectrum and the contact angle of fine coal gasification ash. As the peak area of the group increases, the wetting contact angle decreases. It indicates that the surface group peak area represented by Si-O-Si and -OH can be used as a quantitative index to characterize the wettability of the same coal gasification fine ash.

**Key words:** coal gasification fine ash; wettability; particle size; surface group; inorganic mineral