

煤表面与高分子作用机理的量子化学研究

张景来

北京科技大学资源学院,北京 100083

摘要 选择不同煤阶的煤分子结构模型,结合量子化学方法,对煤分子中各原子的电子云分布进行计算.根据计算结果,分析了高分子在煤粒表面的吸附机理,解释阴离子型高分子在带负电的煤粒表面的吸附原因.

关键词 煤;分子结构;量子化学;高分子;吸附

分类号 TD841+.3

煤及其他一些矿物颗粒表面呈负电性.阴离子型高分子可以有效地吸附在煤的表面.如阴离子型聚丙烯酰胺、羧甲基田菁胶等,在煤的悬浮液中可以形成稳定的絮团而沉降,理论界对这类现象的解释各不相同^[1].量子化学的发展为解释这个现象找到了一条路径.

1 量子化学计算

1.1 煤的模型选择

按照目前国际上流行的以挥发分划分煤阶的原则,确定以高挥发分、低挥发分和无烟煤等3种煤的结构为计算目标.

煤的大分子是由许多结构相似而不相同的单元所构成.具有三维结构,煤的各单元之间以脂肪烃链或醚键方式相连,煤中的氧多以羟基(—OH)方式存在,特别是在高挥发分的煤中,当然也有少量以羰基或醚键方式存在.按此原则,选择 Wender^[2]提出的3种煤的结构模型(图1)为计算对象.近年来,虽然 Shinn JH^[4]等人提出高挥发分煤的结构模型更庞大,但其基本单元仍为3~5个环的芳烃结构,通过醚键或烷烃相连.因而选择 Wender 模型是有代表性的.

1.2 量子化学计算条件

根据薛定谔方程,在量子化学基本假定^[3]的条件下推出了自洽场理论的H-F-R方程,即可求得分子中各原子的电子云分布.在众多的计算方法中,本文计算采用半经验的PM3方法.

由于高挥发分煤各单元之间大多由脂肪烃的碳原子相连,计算中均采用烷基(甲基或乙基)为阻断基团.低挥发分煤和无烟煤的计算

均采用芳烃基团为阻断基团,并由醚键相连.笔者的计算结果见图2~图4及表1~表3.

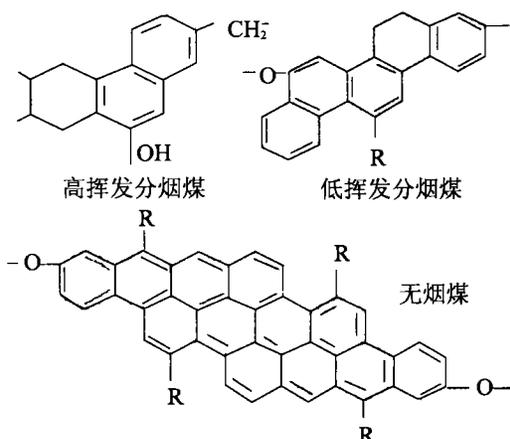


图1 3种煤的结构模型

Fig.1 Model of three kinds of coal

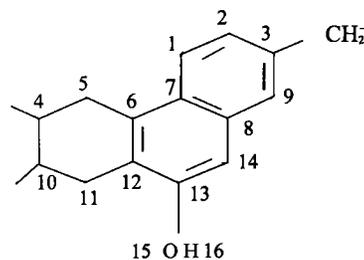


图2 高挥发分烟煤结构模型

Fig.2 Model of high-valatile bituminous coal

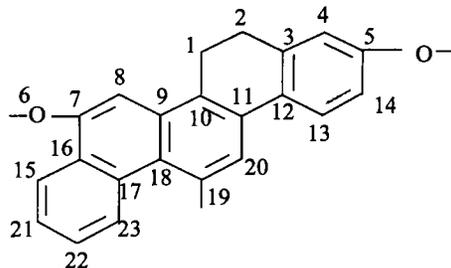


图3 低挥发分烟煤结构模型

Fig.3 Model of low-valatile bituminous coal

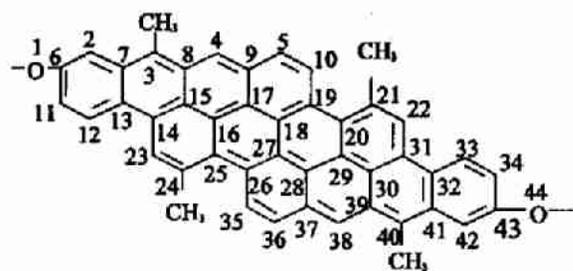


图4 无烟煤分子 Wender 结构模型
Fig.4 Model of anthracite

表1 高挥发分煤表面碳原子的电子云分布

Table 1 Distribution of electronic cloud of carbon atom of high-volatile bituminous coal

| <i>n</i> | ρ | <i>n</i> | ρ | <i>n</i> | ρ | <i>n</i> | ρ |
|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 1 | -0.064 | 5 | -0.051 | 9 | -0.098 | 13 | +0.106 |
| 2 | -0.108 | 6 | -0.008 | 10 | -0.064 | 14 | -0.152 |
| 3 | -0.067 | 7 | -0.053 | 11 | -0.041 | 15 | -0.239 |
| 4 | -0.064 | 8 | +0.007 | 12 | -0.158 | 16 | +0.283 |

表2 低挥发分煤表面碳原子的电子云分布

Table 2 Distribution of electronic cloud of carbon atom of low-volatile bituminous coal

| <i>n</i> | ρ | <i>n</i> | ρ | <i>n</i> | ρ | <i>n</i> | ρ |
|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 1 | -0.046 | 7 | +0.074 | 13 | -0.077 | 19 | -0.062 |
| 2 | -0.049 | 8 | -0.121 | 14 | -0.127 | 20 | -0.108 |
| 3 | -0.051 | 9 | -0.013 | 15 | -0.083 | 21 | -0.104 |
| 4 | -0.122 | 10 | -0.049 | 16 | -0.045 | 22 | +0.097 |
| 5 | +0.074 | 11 | -0.016 | 17 | +0.005 | 23 | -0.097 |
| 6 | -0.161 | 12 | -0.021 | 18 | +0.001 | | |

表3 无烟煤表面碳原子的电子云分布

Table 3 Distribution of electronic cloud of carbon atom of anthracite

| <i>n</i> | ρ | <i>n</i> | ρ | <i>n</i> | ρ | <i>n</i> | ρ |
|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 1 | -0.102 | 12 | +0.134 | 23 | -0.321 | 34 | -0.221 |
| 2 | -0.302 | 13 | -0.044 | 24 | +0.103 | 35 | -0.179 |
| 3 | -0.119 | 14 | +0.106 | 25 | -0.130 | 36 | -0.274 |
| 4 | -0.350 | 15 | -0.130 | 26 | +0.119 | 37 | +0.100 |
| 5 | -0.269 | 16 | +0.109 | 27 | -0.044 | 38 | -0.331 |
| 6 | +0.147 | 17 | -0.077 | 28 | -0.054 | 39 | +0.090 |
| 7 | +0.122 | 18 | -0.021 | 29 | -0.000 | 40 | -0.091 |
| 8 | +0.132 | 19 | +0.115 | 30 | -0.084 | 41 | +0.097 |
| 9 | +0.197 | 20 | -0.120 | 31 | +0.080 | 42 | -0.270 |
| 10 | -0.185 | 21 | +0.097 | 32 | -0.024 | 43 | +0.110 |
| 11 | -0.247 | 22 | -0.312 | 33 | -0.152 | 44 | -0.099 |

2 计算结果分析

表1、表2和表3中*n*为各碳原子排序, ρ 为各原子电子云密度。

在高挥发分烟煤的3个六元环中(见图2和

表1)只有3个碳原子,电子云密度为正值,均在苯环上($C_{1,10,16}$),其余为负值。经分子力学方法优化后的该分子结构,2个苯环共处1个平面,羟基与苯环平面的夹角为 180° ,另1个脂环与苯环也共处1个平面。

低挥发分烟煤5个芳环中,有5个碳原子的电子云密度为正值,其余为负值(见表2),平均每个芳环上有1个碳原子的电子云密度为正。

无烟煤的 Wender 模型(见图4,表3)含有12个芳环的稠环芳烃上,有16个碳原子的电子云密度为正值,平均每0.857个芳环上有1个碳原子的电子云密度为正值。

经分子力学优化后的分子空间构型表明,高挥发分烟煤的3个六元环共处1个平面。低挥发分烟煤的3个环的稠环芳烃也共处1个平面。Wender 无烟煤模型中12个环的稠环共处1个平面(见图5,该图形按分子力学方法计算数据由计算机绘出的分子真实空间构型)。这在宏观上表现为无烟煤的片状层理(层理性)结构性性质比高挥发分烟煤(如褐煤等)突出,即煤的芳构化程度越高,煤的这种性质越明显。

碳原子上电子云密度为正值者,其电子云密度低。绝对值越大,密度越低。反之,电子云密度越高。计算表明,煤粒表面各原子的电子云分布是不均匀的,正缘于此,当高分子与煤的表面作用时,必然存在范德华力中的取向力1项,由于煤分子及高分子中存在极性与非极性基团,高分子与煤相互作用时,也存在色散力和诱导力,只是各占比不同而已。

煤表面的负电性是由煤表面的部分基团(含灰分中的无机物等)电离造成的。虽然煤的表面负电性很高,但不是均匀分布在每个原子上,在某些部位静电排斥力大于范氏吸引力,高分子无法接近该部位,而在另一些部位,范氏力大于静电力,使高分子上的活性基团(如—OH,

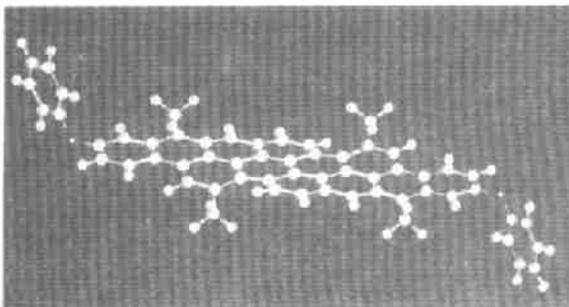


图5 无烟煤的优化空间构型(Wender)

Fig.5 Optimum stereoscopic structure of anthracite

—NH₂)吸附在其上. 另外, 1个高分子与煤表面的相互作用并非只存在1个接触点, 因为高分子链节往往有上千甚至上万个, 在煤上的吸附应是多个基团的吸附.

高分子中含有一些活性基团(如—OH, —NH₂等), 也会在煤中的氧原子上形成氢键.

高分子在稀溶液中呈卷曲的无轨线团状结构存在, 阴离子高分子荷有负电荷, 在煤的表面不易形成平躺式吸附, 而以环式吸附在煤表面, 见图6(a), 这样的吸附使高分子链的其他部分(如链尾等), 易伸向溶液, 有利于架桥形成絮团. 阳离子型高分子所荷正电荷与煤表面所带电荷相反, 静电力的存在有利于高分子的吸附. 阳离子型高分子在煤表面应以平躺式吸附为主, 见图6(b). 为此做了下面一组实验(见表4).

表中数据显示, 阳离子聚丙烯酰胺用量是阴离子型的5倍以上. 原因可能是由于其分子链在煤表面平躺式吸附较多, 架桥困难, 导致用量增加.

比较2种吸附模型可以推测, 若采用阳离子型高分子作絮凝剂沉降荷负电的煤颗粒时,

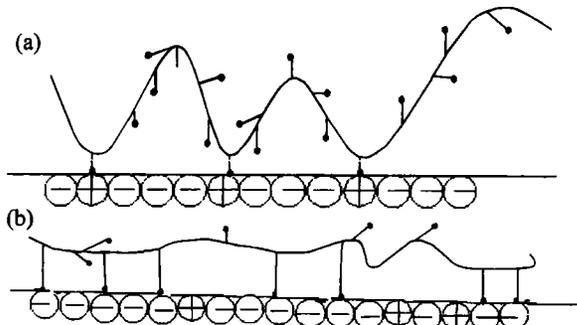


图6 2种高分子的吸附方式.(a)阴离子高分子在煤上的吸附, (b)阳离子高分子在煤上的吸附. 其中: —•为高分子链中活性基团; ⊕为煤表面电子云密度较低原子; ⊖为煤表面电子云密度较高原子

Fig. 6 Adsorption pattern of three kinds of polymer on coal surface

其分子离子度不易过高, 否则会产生较多的平躺式吸附, 降低高分子的絮凝效果.

表4 3种类型高分子絮凝煤最佳用量

Table 4 Optimum dosage of three kinds of polymeric flocculant

| 聚丙烯酰胺 | 阴离子型 | 非离子型 | 阳离子型 |
|----------------------|------|------|------|
| $M_n/\times 10^4$ | 300 | 300 | 300 |
| 用量/ $g \cdot t^{-1}$ | 20 | 20 | 110 |

注: 煤样取自抚顺矿务局西露天矿洗煤厂, 矿浆浓度1.0%, -200目含量51.2%时, 测得表面 ζ 电位-17.2mV.

3 结论

(1) 量子化学计算表明, 煤分子中, 各原子的电子云分布是不均匀的, 并且这种不均匀随着煤中所含氧原子的数量增加而增加.

(2) 高分子在煤表面吸附既有静电力, 也存在取向力、色散力和诱导力. 由于后3者的存在, 阴离子型高分子在煤表面才得以吸附. 当然还带有一定的氢键作用.

(3) 分子力学优化煤分子结构的结果表明, 煤中稠环芳烃中的六元环均处在同1个平面内, 宏观上表现为在煤阶增加的方向上, 煤的片状层理结构更明显.

(4) 阳离子高分子作絮凝剂处理荷负电的煤颗粒时, 其分子、离子度不易过高.

参考文献

- 1 陈宗淇, 戴闽光. 胶体化学. 北京: 高等教育出版社, 1984, 3, 298
- 2 Adamson A W. 表面物理化学. 上册(中译本). 北京: 科学出版社, 1984. 262, 268
- 3 陶著. 煤化学. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 141
- 4 Shinn J H. Study of coal molecular structure. Fuel, 1984, 63, 1183.
- 5 徐光宪, 黎乐民等. 量子化学基本原理和从头算法. 北京: 科学出版社, 1985. 678

Quantum Chemistry Study of Effect Mechanism of Polymer on Coal Surface

ZHANG Jinglai

Resources Engineering School, UST Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT The macro-qualities of coal have been explained completely. But its micro-qualities need to be studied. The electric charge distribution on the surface of coal was calculated by means of quantum chemistry. The mechanism that polymers are adsorbed on coal surface is analyzed in detail, which successfully explains why anionic polymers are adsorbed by coal surface with negative charge. Because it uneven electron density in distribution, some area of electron density is thinner on the coal surface. So the active group of polymer could be adsorbed on it by means of van der Waals and hydrogen bond force.

KEY WORDS coal; molecular structure; quantum chemistry; polymer; adsorption.