

张 鹏,魏文珑,李 兴,等. 4种阴离子表面活性剂在煤沥青表面的润湿规律[J]. 煤炭学报,2014,39(5):966-970. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2013.0573

Zhang Peng, Wei Wenlong, Li Xing, et al. Effects of four kinds of anionic surfactants on wetting of coal tar pitch surfaces[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(5): 966-970. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2013.0573

4种阴离子表面活性剂在煤沥青表面的润湿规律

张 鹏,魏文珑,李 兴,常宏宏

(太原理工大学 化学化工学院,山西 太原 030024)

摘 要:为了探讨分散剂溶液对煤沥青表面的润湿性能,通过表面张力与接触角的测定研究了SDS, SDBS, NA和SN四种结构互异的阴离子表面活性剂溶液在煤沥青表面的润湿规律,并探讨了表面活性剂溶液在煤沥青表面的临界表面张力、铺展系数、黏附功和吸附机理。结果表明,SDS和SDBS溶液的表面张力和接触角均低于NA和SN,且计算得出的铺展系数高于NA和SN,而黏附功则低于NA和SN,说明SDS和SDBS溶液在煤沥青表面的润湿性强于NA和SN,而黏附性则低于NA和SN。4种表面活性剂的 $\gamma_{lg}-\cos\theta$ 曲线均符合Zisman理论。SDS和SDBS的黏附张力($\gamma_{lg}\cos\theta$)与表面张力(γ_{lg})的曲线呈线性关系,可推测这两种表面活性剂分子在煤沥青表面的范德华吸附是润湿过程的主导因素。

关键词:表面活性剂;煤沥青;润湿性;接触角

中图分类号:TQ423

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2014)05-0966-05

Effects of four kinds of anionic surfactants on wetting of coal tar pitch surfaces

ZHANG Peng, WEI Wen-long, LI Xing, CHANG Hong-hong

(College of Chemical and Chemistry Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to investigate wetting of surfactant solution on coal pitch surface in preparing the coal pitch water slurry (CPWS), the wetting behavior of coal pitch surface by solutions of four kinds of anionic surfactants with different structures, sodium dodecyl sulfate (SDS), dodecyl benzene sulfonic acid sodium (SDBS), anthraquinone-2-sodium sulfonate (NA) and Naphthalene-1-sulphonic acid sodium (SN), were investigated by measuring surface tension and contact angle. The critical surface tension, spreading coefficient, adhesion work and adsorption mechanism of surfactants solutions on coal pitch surface were discussed, too. It turned out that the surface tension and contact angle of SDS and SDBS were lower than that of NA and SN, and the spreading coefficients of SDS and SDBS are greater than that of NA and SN, while the adhesion works of SDS and SDBS are lower than that of NA and SN. This shows that the wettability of SDS and SDBS on coal pitch surface is better than that of NA and SN, while adhesion of SDS and SDBS on coal pitch surface is poorer. Moreover, the Zisman theory is well agree with the wetting of four kinds of surfactants solutions on coal pitch surface. There is a liner relationship between adhesion tension ($\gamma_{lg}\cos\theta$) and surface tension (γ_{lg}) of SDS and SDBS, so it can be speculated that Lifshitz-van der Waals adsorption lead the wetting process.

Key words: surfactants; coal tar pitch; wetting; contact angle

收稿日期:2013-05-02 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21206103, 21076135)

作者简介:张 鹏(1989—),男,山西曲沃人,硕士研究生。Tel:0351-6111165, E-mail:383050052@qq.com。通讯作者:常宏宏(1977—),男,内蒙古呼和浩特人,副教授,博士。Tel:0351-6111165, E-mail:changhonghong@tyut.edu.cn

煤沥青是煤焦油蒸馏后的残留物^[1],产率为煤焦油的50%~60%,其加工利用水平和效益对整个煤焦油加工来说至关重要^[2]。目前针对煤沥青的应用研究虽已涉及黏结剂^[3]、浸渍剂沥青^[4]、针状焦^[5]、碳纤维^[6]、纳米球状碳^[7]、筑路和建筑材料^[8]等方面,但如何扩展煤沥青新的应用理论基础研究已迫在眉睫。本文课题组参照水煤浆和石油沥青浆提出了煤沥青水浆的概念^[9-10],并针对分散剂与浆体性质进行了大量研究工作,前期研究结果表明分散剂在煤沥青水浆制备过程中的作用至关重要,而分散剂对煤沥青表面的润湿性是决定能否成浆的关键因素。因此,进一步研究分散剂对煤沥青表面的润湿原理及规律有重要的基础理论意义。

表面活性剂溶液在固体表面的润湿行为随浓度的变化呈现一定的规律^[11-19]。Koopal^[11]研究了表面活性剂溶液在固体表面的润湿规律,发现表面张力 γ_{lg} 与 $\cos \theta$ (θ 为接触角)呈线性关系,即Zisman理论可以应用于表面活性剂溶液对固体表面的润湿体系。Tostado等^[12]考察了系列表面活性剂浓度与表面张力之间的关系,研究发现表面张力随浓度的增大急速下降,超过临界胶束浓度(CMC)后趋于平稳。Andrew^[13]、Zdziennicka^[16-17]和Szymczyk^[19]等探讨了表面活性剂溶液在固体表面接触角随浓度的变化规律,发现接触角随浓度的增大急速下降,超过一定浓度后趋于平稳。Ahuja等^[14]研究发现不同种类的液体在固体表面的润湿有一定的差异。Kumaraguru^[18]研究发现润湿过程中表面活性剂分子在固体表面呈亲水基朝向溶液、疏水基朝向固体表面的定向排布。

在充分分析现有相关研究的基础上,结合煤沥青水浆的前期实验结果,本文分别以十二烷基硫酸钠(简称SDS)、十二烷基苯磺酸钠(简称SDBS)、萘-2-磺酸钠(简称NA)和1-萘磺酸钠(简称SN)4种阴离子表面活性剂作为制备煤沥青水浆的分散剂,研究4种分散剂在煤沥青表面的接触角、铺展系数、黏附功和黏附张力,并进一步探讨其与Zisman理论的关系和吸附机理,为煤沥青水浆的制备提供理论参考。

1 实验

分别将SDS、SDBS、NA和SN配制成系列浓度的溶液,采用上海中晨JK99C型全自动表面张力仪测定表面活性剂水溶液的表面张力,测试方法为白金环法。采用HARKE-SPCA型接触角测定仪测定表面活性剂溶液在煤沥青表面的接触角,测试方法为座滴法,平衡接触角采用60 s时的数值。上述实验环境温度在(25±2)℃,相对湿度为30%。

在上述测试结果的基础上,分别通过铺展系数公式和黏附功公式计算不同表面活性剂体系的铺展系数和黏附功,以此评价表面活性剂溶液在煤沥青表面的润湿性和黏附性。根据表面张力与接触角数据绘制 $\gamma_{lg}-\cos \theta$ 曲线与 $\gamma_{lg} \cos \theta - \gamma_{lg}$ 曲线,据此讨论煤沥青的临界表面张力和润湿过程中的吸附机理。

2 结果与讨论

2.1 煤沥青表面的润湿性

采用白金环法测定不同浓度(C)溶液的表面张力,实验结果如图1所示。结果表明,4种溶液的表面张力均随浓度的增大而降低,当浓度达到临界胶束浓度(CMC)并超过一定数值后,表面张力趋于一致。SN的CMC明显大于其他3种表面活性剂,由于SN结构中的疏水基体积比较小,导致更多的分子排列在溶液表面而使CMC变大^[18]。SDS和SDBS溶液的表面张力明显小于NA和SN,说明前两种表面活性剂的表面活性明显大于后两种。

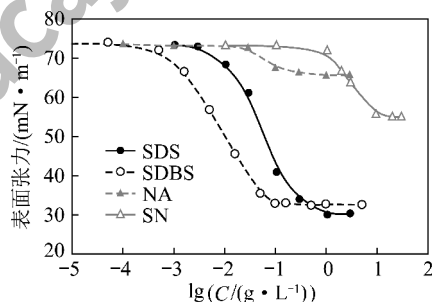


图1 SDS、SDBS、NA和SN表面张力随浓度的变化曲线
Fig. 1 A plot of the surface tension of aqueous solutions of SDS, SDBS, NA and SN vs. the logarithm of surfactant concentration

图2反映了表面活性剂溶液浓度与煤沥青表面接触角的关系。可知,表面活性剂溶液在煤沥青表面接触角的变化趋势与表面张力类似,也是先急速下降后趋于平稳。SDS和SDBS溶液的接触角明显小于NA和SN,说明前者在煤沥青表面的润湿性大于后者,同时表明疏水基为稠环芳烃的表面活性剂在煤沥青表面不易润湿,而疏水基为直链烷烃的表面活性剂在煤沥青表面易润湿。

表面活性剂溶液在固体表面的润湿性可用铺展系数 S 来衡量,计算式为

$$S = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} = \gamma_{lg} (\cos \theta - 1) \quad (1)$$

其中, γ_{sg} 、 γ_{sl} 和 γ_{lg} 分别为固-气、固-液和液-气的表面张力; θ 为溶液在固体表面的接触角。可知,铺展系数 S 越大,润湿性越好;若 $S=0$ 则说明溶液在固体表面能完全铺展。

根据式(1)计算得到的表面活性剂溶液在煤沥

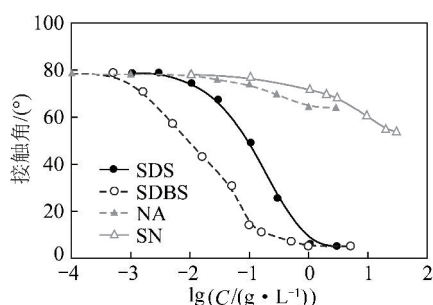


图2 SDS,SDBS,NA 和 SN 接触角随浓度的变化曲线

Fig. 2 A plot of the contact angle of aqueous solutions of SDS,SDBS,NA and SN on the coal tar pitch surface vs. the logarithm of surfactant concentration

青表面的铺展系数如图3所示。结果表明,几种表面活性剂溶液铺展系数随浓度的变化趋势基本类似,均为先急速上升后趋于平稳。SDS 和 SDBS 溶液的铺展系数明显大于 NA 和 SN,说明前者在煤沥青表面的润湿性大于后者,这与接触角的结果相同。

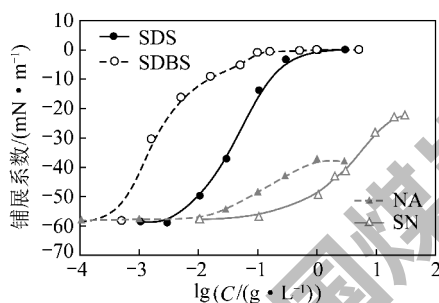


图3 SDS,SDBS,NA 和 SN 铺展系数随浓度的变化曲线

Fig. 3 A plot of the spreading coefficient of aqueous solutions of SDS,SDBS,NA and SN on the coal tar pitch surface vs. the logarithm of surfactant concentration

2.2 煤沥青润湿的临界表面张力

Zisman 研究了表面张力与接触角的关系并提出了方程,即

$$\cos \theta = b - c\gamma_{lg} \quad (2)$$

式中, b, c 为同系列液体在指定固体表面上的润湿常数。

从式(2)可以看出,接触角随着表面张力的增大而减小;当 $\cos \theta = 1$ 时, $\gamma_{lg} = (b-1)/c$, 即当接触角为 0° 时,溶液在固体表面完全铺展,此时的 γ_{lg} 为固体临界表面张力(γ_c);当 $\gamma_{lg} > (b-1)/c$ 时,溶液在固体表面不能完全铺展。Zisman 发现, γ_c 是固体的特性常数, γ_c 越低,则可以在此固体表面铺展的液体就减少^[20]。

图4为 $\cos \theta$ 与表面张力的关系曲线。可以看出,4种表面活性剂的 $\gamma_{lg}-\cos \theta$ 曲线均为直线,说明 SDS,SDBS,NA 和 SN 对煤沥青的润湿均符合 Zisman 理论,且临界表面张力 γ_c 分别为 29.30,32.24,22.49

和 24.44 mN/m。SDS 和 SDBS 的临界表面张力大于 NA 和 SN,即前两种表面活性剂在煤沥青表面较易铺展,这与润湿性结果相同。

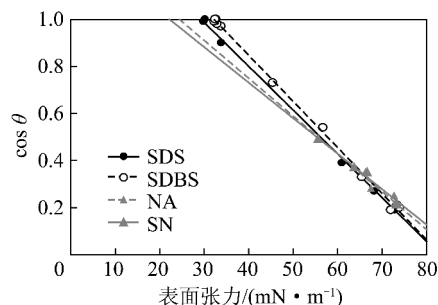


图4 SDS,SDBS,NA 和 SN 的 $\gamma_{lg}-\cos \theta$ 曲线

Fig. 4 A plot of the cosine of contact angle of aqueous solutions of SDS,SDBS,NA and SN on coal tar pitch surface vs. the surface tension

2.3 煤沥青润湿的吸附机理

溶液在固体表面的黏附张力 A 定义为 γ_{sg} 与 γ_{sl} 的差值,即

$$A = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta \quad (3)$$

在润湿过程中,某些表面活性剂的表面张力与黏附张力呈线性关系,即

$$\gamma_{lg} \cos \theta = a'\gamma_{lg} + b' \quad (4)$$

式中, a' 和 b' 为固体表面特性常数。

将式(3)结合接触角方程和 Gibbs 公式,可以运用 $\gamma_{lg} \cos \theta - \gamma_{lg}$ 关系研究界面相对吸附^[21]。

$$d(\gamma_{lg} \cos \theta)/d\gamma_{lg} = (\Gamma_{sg} - \Gamma_{sl})/\Gamma_{lg} \quad (5)$$

式中, Γ_{sg} , Γ_{sl} 和 Γ_{lg} 分别为表面活性剂溶液在固-气、固-液和液-气界面上的浓度。

从图5可以看出,SDS 和 SDBS 的表面张力-黏附张力均呈线性关系,而 NA 和 SN 的表面张力-黏附功曲线呈非线性关系。说明 SDS 和 SDBS 溶液润湿煤沥青的过程中,范德华吸附起主导作用。当固体表面为疏水表面时,水分子之间的引力大于水分子与固体表面间的引力,所以水分子在靠近固体表面区域的浓度小于液体内部,致使 γ_{sl} 较大。当溶液中表面活性剂的浓度增大,即表面张力减小时,表面活性剂分子定向排列在固液界面上,疏水基指向固体表面,亲水基指向溶液,使得更多的水分子靠近固体表面,进而导致 γ_{sl} 降低,因固-气界面几乎不受外界环境干扰, γ_{sg} 可视为常数,故由式(3)可知,黏附张力增大。

2.4 煤沥青润湿的黏附功

表面活性剂溶液对煤沥青表面的作用也可以用黏附功来表示,黏附功是液体脱离固体表面所需要做的最少的功。溶液在固体表面的黏附功 W_A 方程为

$$W_A = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (6)$$

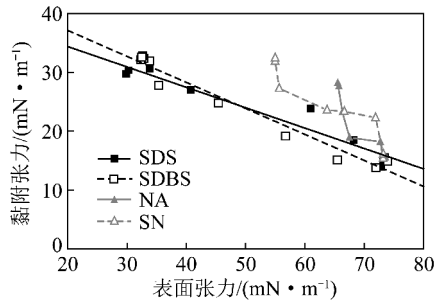


图5 SDS,SDBS,NA和SN的黏附张力-表面张力的曲线

Fig. 5 A plot of the adhesion tension of aqueous solutions of SDS,SDBS,NA and SN for the coal tar pitch surface vs. the surface tension

将杨氏方程引入,可得

$$W_A = \gamma_{lg}(1 + \cos \theta) \quad (7)$$

4种表面活性剂在煤沥青表面的黏附功随浓度的变化如图6所示。可以看到,4种表面活性剂的黏附功曲线基本类似,均为先下降后上升,最后趋于平稳。NA和SN的黏附功明显大于SDS和SDBS。

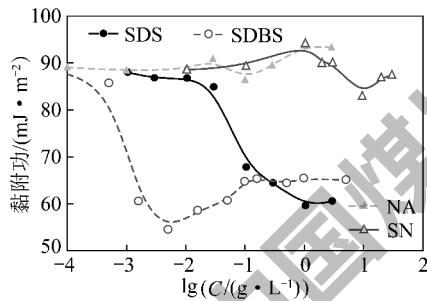


图6 SDS,SDBS,NA和SN的黏附功随浓度的变化曲线

Fig. 6 A plot of the adhesion work of aqueous solutions of SDS, SDBS,NA and SN on the coal tar pitch surface vs. the logarithm of surfactant concentration

将式(1)代入式(7),可得

$$\gamma_{lg} \cos \theta = -\gamma_{lg} + W_A \quad (8)$$

由式(8)可知,黏附张力($\gamma_{lg} \cos \theta$)与表面张力(γ_{lg})间存在线性关系。当接触角为 0° 时, $\cos \theta = 1$,此时黏附功等于表面张力数值的2倍,即 $W_A = 2\gamma_{lg}$ 。

由图5可知,SDS和SDBS的黏附张力与表面张力曲线呈线性关系,且由图6得到SDS和SDBS的黏附功数值分别为 60.54 mJ/m^2 和 65.08 mJ/m^2 ,而由图4得到的SDS和SDBS临界表面张力的数值分别为 29.30 mN/m 和 32.24 mN/m ,由此可知,黏附功数值大小约为临界表面张力数值大小的2倍,验证了式(8)的结论。

3 结 论

(1)SDS,SDBS,NA和SN四种表面活性剂的表面张力均随浓度的增大而减小,当浓度大于CMC后

表面张力趋于稳定,且CMC随着疏水基体积的减小而增大,接触角和铺展系数的变化趋势与表面张力类似。

(2)SDS和SDBS的表面张力和接触角明显小于NA和SN,且前者的铺展系数大于后者,说明SDS和SDBS对煤沥青表面的润湿性优于NA和SN。

(3)4种表面活性剂的曲线均符合Zisman理论,其在煤沥青表面上的临界表面张力分别为 29.30 , 32.24 , 22.49 和 24.44 mN/m 。SDS和SDBS溶液在煤沥青的润湿过程中,范德华吸附起主导作用。

(4)4种表面活性剂黏附功随浓度的变化趋势基本相同,SDS和SDBS溶液在煤沥青表面的黏附功小于NA和SN。

参考文献:

- [1] 罗道成,刘俊峰,郑李辉,等.煤焦油软沥青中多环芳烃的分离及其成分分析[J].煤炭学报,2011,36(11):1901-1905.
Luo Daocheng, Liu Junfeng, Zheng Lihui, et al. Separation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soft pitch from coal tar and its compositions analysis[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(11): 1901-1905.
- [2] 常宏宏,陈荣荣,魏文珑,等.粒度 ≤ 300 目高温煤沥青粉的制备及稳定性[J].煤炭学报,2009,34(9):1254-1257.
Chang Honghong, Chen Rongrong, Wei Wenlong, et al. Preparation process and stability of ≤ 300 mesh high temperature coal-tar pitch powder[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(9): 1254-1257.
- [3] Yang Huijun, Luo Ruiying. Effect of coal tar pitch modified by sulfur as a binder on the mechanical and tribological properties of bronze-impregnated carbon-matrix composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528: 2929-2935.
- [4] 杨琴,李铁虎,邢远清,等.对苯二甲醛改性煤沥青的流变性能研究[J].煤炭学报,2006,31(4):511-514.
Yang Qin, Li Tiehu, Xing Yuanqing, et al. Study on rheological properties of coal tar pitch modified with terephthalic aldehyde[J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(4): 511-514.
- [5] Chen Xianglin, Li Guoning, Peng Yaoli, et al. Obtaining needle coke from coal liquefaction residuue[J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2012, 48(5): 349-355.
- [6] Yu Baojun, Wang Chengyang, Chen Mingming, et al. Two-step chemical conversion of coal tar pitch to isotropic spinnable pitch[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 104: 155-159.
- [7] 程有亮,李铁虎,李凤娟,等.沥青基纳米球状炭的制备与表征[J].煤炭学报,2010,35(3):490-493.
Cheng Youliang, Li Tiehu, Li Fengjuan, et al. Preparation and characterization of pitch-based carbon nanospheres[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(3): 490-493.
- [8] Lindberg H K, Suhonen S, Nygren J, et al. Genotoxic effects of fumes from asphalt modified with waste plastic and tall oil pitch[J]. Mutation Research, 2008, 653: 82-90.
- [9] 常宏宏,魏文珑,延秀银,等.煤沥青水浆的制备研究[J].现代

- 化工,2007,27(7):28-31.
- Chang Honghong, Wei Wenlong, Yan Xiuyin, et al. Study on preparation of coal pitch water slurry[J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(7):28-31.
- [10] 李 兴,王 灿,常宏宏,等. 煤沥青水浆的制备及影响规律的研究[J]. 燃料化学学报,2011,39(7):501-506.
- Li Xing, Wang Can, Chang Honghong, et al. Preparation and influence factors of coal pitch water slurry[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(7):501-506.
- [11] Koopal L K. Wetting of solid surfaces; Fundamentals and charge effects[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2012, 179: 29-42.
- [12] Tostado C P, Xu J H, Luo G H. The effects of hydrophilic surfactant concentration and flow ratio on dynamic wetting in a T-junction microfluidic device[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171: 1340-1347.
- [13] Andrew J B M, Amirfazli A A. Autophilic effect; Wetting of hydrophobic surfaces by surfactant solutions[J]. Langmuir, 2009, 26(7):4668-4674.
- [14] Ahuja A, Taylor J A, Lifton V. Nanonails: A simple geometrical approach to electrically tunable superlyophobic surfaces[J]. Langmuir, 2008, 24:9-14.
- [15] Bonn D, Eggers J, Indekeu J. Wetting and spreading[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81:739-804.
- [16] Zdziennicka A, Janczuk B. 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, 354:396-404.
- [17] Zdziennicka A, Janczuk B. Behavior of cationic surfactants and short-chain alcohols in mixed surface layers at water-air and polymer-water interfaces with regard to polymer wettability II. Wettability of polymers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 350:568-576.
- [18] Kumaraguru N, Santhakumar K. Studies on hydrophobic effect and micelle formation of some surfactant-Cr(III)-cetylamine complexes in non-aqueous solvents[J]. Journal of Solution Chemistry, 2009, 38:629-640.
- [19] Szymczyk K, Zdziennicka A, Krawczyk J. Wettability, adhesion, adsorption and interface tension in the polymer/surfactant aqueous solution system. I. Critical surface tension of polymer wetting and its surface tension[J]. Colloids and Surfaces A, 2012, 402:132-138.
- [20] 滕新荣. 表面物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- Teng Xinrong. Surface physical chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [21] 李振泉, 王增林, 张 磊, 等. 阳离子和两性表面活性剂对石英表面润湿性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(10): 2376-2381.
- Li Zhenquan, Wang Zenglin, Zhang Lei, et al. Effects of cationic and zwitterionic surfactants on wetting of quartz surfaces[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(10):2376-2381.

欢迎订阅 2014 年《煤炭学报》杂志

《煤炭学报》是由中国煤炭学会主办、面向国内外发行的煤炭科学技术方面的综合性学术刊物。主要刊载煤田地质与勘探、煤矿开采、矿山测量、矿井建设、煤矿安全、煤矿机械工程、煤矿电气工程、煤炭加工利用、煤矿环境保护等方面的科研成果和学术论文。

《煤炭学报》刊载的论文具有较高的学术价值和文献收藏价值,被 Ei、IEA Coal Abstract CD-Room、中国科学引文数据库、PJK、科学技术文摘速报、Coal Highlights、中国学术期刊文摘等国内外 20 多种重要文摘检索系统所收录。1992 年荣获首届全国优秀科技期刊评比二等奖,获中国科学技术协会优秀学术期刊二等奖,获北京市新闻出版局、北京市科学技术期刊编辑学会全优期刊奖。1996 年荣获第二届全国优秀科技期刊评比一等奖,获中国科学技术协会优秀科技期刊一等奖。1999 年荣获由中华人民共和国新闻出版总署颁发的“首届国家期刊奖”。2001 年入选“中国期刊方阵”,并被评为“双奖期刊”。2008 年获“中国精品科技期刊”称号。2009 年获“新中国 60 年有影响力的期刊”称号。2004,2007,2010,2011,2012,2013 年 6 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号。2012,2013 年 2 次荣获“中国最具国际影响力学术期刊”称号。2006 年至 2013 年获中国科协精品科技期刊工程项目资助。

《煤炭学报》受到广大作者、读者的爱护和支持,也受到各级部门的重视,在学术水平上具有较高的地位,很多单位都将在《煤炭学报》发表的文章作为作者学术水平考核指标之一。

《煤炭学报》为月刊,176 页,每册订价 58 元,全年总订价 696 元。欲订者可直接向本编辑部索取订单,编辑部随时办理订阅手续。

本刊地址:北京市和平里煤炭科学研究总院内《煤炭学报》编辑部

邮政编码:100013

联系电话:(010)84262930-808 联系人:郑红瑞

E-mail:zhenghongrui@chinaacs.org.cn,mtxb@vip.163.com