

电化学抑制煤系黏土岩泥化的孔隙结构作用机制

李明明, 高越, 丁淑芳, 孟凡娜, 彭德强

黑龙江科技大学 矿业工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0102-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.07.001

摘要 为解决黏土岩在煤炭洗选过程易泥化的问题,采用低温液氮吸附法,考察了不同电解质浓度条件下煤系黏土岩孔隙结构的变化规律,分析了煤系黏土岩孔隙结构特征变化与泥化的关联,揭示了电化学抑制煤系黏土岩泥化的结构作用机制。试验结果表明,电化学作用可以改变黏土岩的孔隙类型,显著降低黏土岩的比表面积、孔体积、孔隙分形分维数,减少黏土岩微孔比例,提高其平均孔径。这些变化使煤系黏土岩孔隙水化性能减弱,导致其泥化进程被有效抑制。

关键词 电化学作用;煤系黏土岩;泥化;孔隙结构

煤炭是我国最主要的一次能源,洗选是其实现清洁高效综合利用的基本途径。易泥化煤中因含有一定量的煤系黏土岩,洗选过程会形成高泥化难沉降煤泥水,导致洗选分离精度降低、洗水闭路循环困难等问题产生,故探索黏土岩的泥化抑制技术,对于从根源上解决易泥化煤炭的洗选问题具有重要意义^[1,2]。据文献报道^[3-5],外加电场作用下煤或黏土岩水化及泥化性能可以得到有效抑制,分析原因为煤或黏土岩表面润湿性降低所致。物质的理化特性与其孔隙结构密切相关,然而有关电化学作用对黏土岩孔隙结构影响的研究却鲜见文献报道。因此,本文拟以通辽煤系黏土岩为研究对象,通过系统研究不同电解质浓度下煤系黏土岩孔隙结构特征变化规律,分析其孔隙结构变化与泥化的关联,揭示电化学抑制煤系黏土岩泥化的孔隙结构作用机制。

1 试验部分

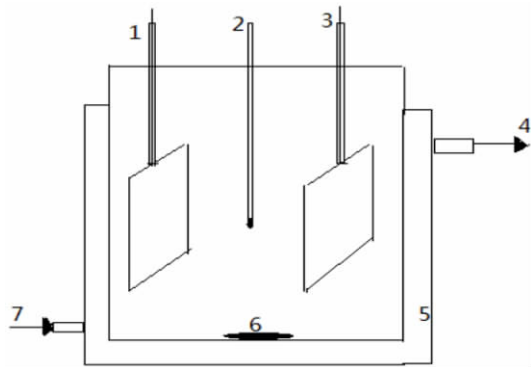
1.1 试样制备

黏土岩取自通辽某褐煤矿煤层顶板,并将其粉碎至 -0.5 mm ;然后采用电化学方法对黏土岩样进行处理,试验条件为:矿浆质量浓度 $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,电位梯度 $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$,处理时间 4 h , CaCl_2 电解质浓度($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、

$2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$);经电化学处理的黏土岩样沉降分级和 H_2O_2 消化处理后用于孔隙结构参数测定。

1.2 试验仪器

自制电化学试验装置(见图1),FA214电子天平,2100/3CPro pH计,85-2磁力搅拌器,ASAP2000型全自动氮气吸附仪。



1 - Anode; 2 - Thermometer; 3 - Cathode; 4 - Outlet of water bath at constant temperature; 5 - Jacket of water - bath pot; 6 - Stirring rotor; 7 - Inlet of water bath at constant temperature

图1 电化学装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical device

1.3 试验方法

采用ASAP2000型全自动氮气吸附仪测定样品的

吸附-脱附过程。样品的等温吸附量测试在液氮饱和温度和 0.01 ~ 0.995 的相对压力下进行,通过测定样品在选定的 40 个压力点下的氮气吸附量,根据相应的数学模型计算出样品孔隙结构参数。

2 结果与讨论

2.1 电化学作用对孔类型的影响

在不同电解质浓度下对煤系黏土岩进行电化学处理,处理后煤系黏土岩进行低温氮吸附,结果如图 2 所示。

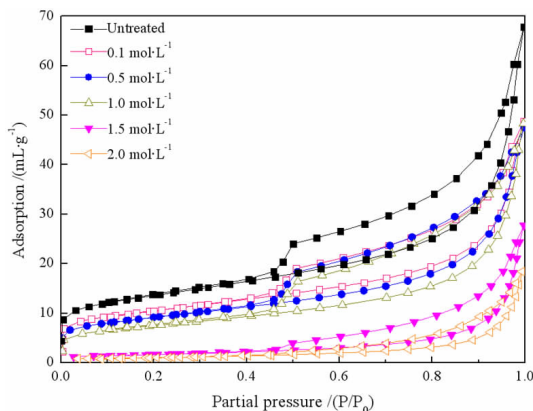


图 2 不同电解质浓度下煤系黏土岩的吸附-脱附等温线
Fig. 2 Adsorption-desorption isotherms of coal series clay rock under different electrolyte concentration

由图 2 可知,未经电化学处理的黏土岩吸附等温线形状呈 S 型,根据国际理论与应用化学联合会(IUPAC)分类标准得出,其属于 II 型吸附等温线。在相对压力升高与降低过程中,因氮凝聚与蒸发压力不同导致吸附与脱附曲线产生分离,不重合部分形成滞后回环^[6]。按照文献分类方法^[7,8],未经电化学处理的黏土岩滞后回环属于 L₂ 型。黏土岩在相对压力 0.4 ~ 1.0 段形成滞后回环,在相对压力 0.4 处产生闭合点,在相对压力 0.5 处存在明显拐点,分别对应的 Kelvin 孔径为 3.4 nm 和 4 nm。表明黏土岩小于 3.4 nm 孔中只存在不透气型孔;3.4 ~ 4 nm 孔中必定存在不透气的墨水瓶孔,但不存在透气型孔;大于 4 nm 孔中肯定同时存在不透气型和透气型两种孔。

随着电解质浓度的升高,黏土岩吸附等温线形态由 S 型逐步转变为倒 L 型,即由 II 型转变为 III 型,滞后回环由 L₂ 型逐步转变为 L₁ 型。吸附等温线形态的转变即沿着相对压力增大方向由凸型向凹型转变,表明黏土岩与氮分子相互作用随电解质浓度提高而减弱,或黏土岩表面润湿性随电解质浓度提高由强逐渐变弱,同时也说明黏土岩孔分布发生了显著变化。滞后

回环形态的变化即由带有突出拐点的大面积闭合曲线向无拐点的小面积闭合曲线转变,表明黏土岩中开放型透气孔随电解质浓度的提高而逐渐减少,电解质浓度为 1.5 mol · L⁻¹ 时开放型透气孔基本消失,此时黏土岩仅存在封闭的不透气孔。

2.2 电化学作用对比表面积的影响

利用 BET 多分子层吸附数学模型,结合不同相对压力下的氮吸附量对不同电解质浓度条件下黏土岩的比表面积进行计算,结果如图 3 所示。

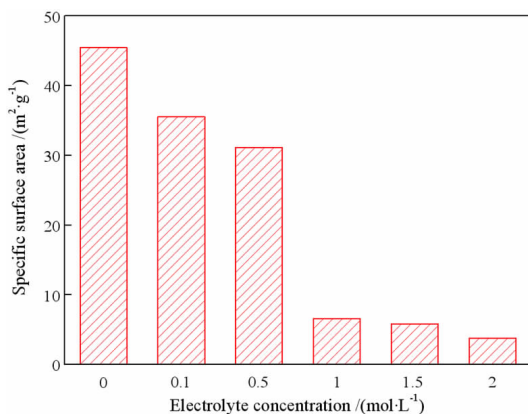


图 3 不同电解质浓度下黏土岩的比表面积
Fig. 3 BET specific surface of clay rock under different electrolyte concentration

由图 3 可知,黏土岩的比表面积随着电解质浓度的升高而逐渐减小;电化学作用对黏土岩的比表面积影响显著,未经电化学处理的黏土岩比表面积为 45.43 m² · g⁻¹,电解质浓度为 2 mol · L⁻¹ 时的比表面积达到最小值 3.76 m² · g⁻¹,降幅高达 91.72%。表明电化学作用可以显著减弱黏土岩吸附水分子的能力,使其泥化进程得到有效抑制。原因是随着电解质浓度的升高,悬浮液体系的电流传递作用增强,使得电渗、电泳等电化学作用随着增强。电渗作用下黏土岩颗粒孔隙中水化金属阳离子定向运动,使其孔隙水分子吸附量减少,组成颗粒的微观矿物粒子之间吸引力相对增加,黏土岩颗粒内聚力增大,宏观上表现为黏土岩孔总数量减小及平均孔径增大,导致其总比表面积减小;电泳作用下组成黏土岩的微细颗粒定向移动,造成黏土岩粗大颗粒孔被微细颗粒进行不同程度填充。

2.3 电化学作用对大中孔分布的影响

按照 IUPAC 将孔按照尺度大小大体分为超微孔、微孔、中孔和大孔四类,分别对应孔直径为 < 0.7 nm、0.7 ~ 2.0 nm、2.0 ~ 50.0 nm 和 > 50.0 nm。由于在吸附过程中各类孔所起到的作用不同,所以对水化及泥

化的影响也不同。通常大中孔决定氮的扩散速度,中孔影响滞后回环的形状,微孔决定固体材料的吸附能力。

采用BJH圆筒形孔数学模型计算不同电解质浓度条件下黏土岩的大中孔分布,结果如图4所示。同时,通过计算得出不同电解质浓度条件下黏土岩的总孔体积和平均孔径,结果如图5所示。

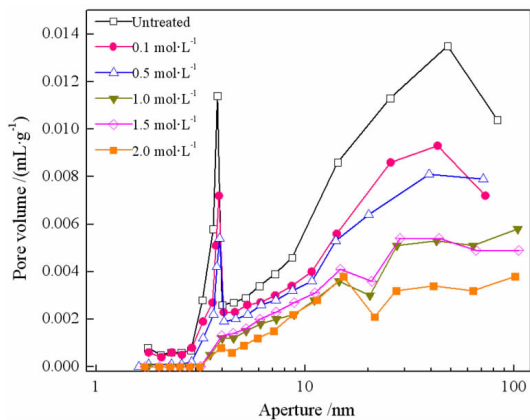


图4 不同电解质浓度下煤系黏土岩的孔径分布
Fig. 4 Pore diameter distribution of coal series clay rock under different electrolyte concentration

由图4可知,各曲线基本呈双峰分布,表明不同电解质浓度条件下黏土岩的大中孔均具有分布不均匀特性;所有曲线在3.8 nm附近出现第一个峰值点,随着电解质浓度升高出现第二峰值点的孔径值逐渐减小,并且各黏土岩所有不同尺度孔的体积基本均呈减小趋势,表明电化学作用可以明显减少黏土岩大中孔的数量。

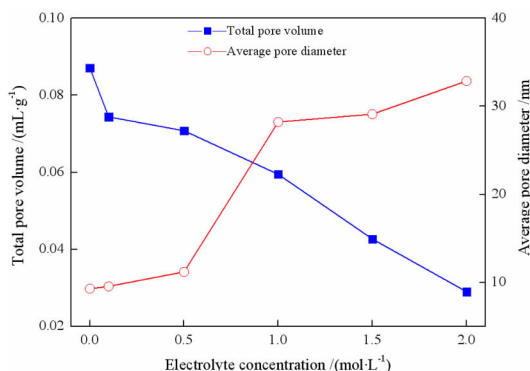


图5 不同电解质浓度下煤系黏土岩的总孔体积和平均孔径
Fig. 5 Total pore volume and average pore diameter of coal series clay rock under different electrolyte concentration

由图5可知,随着电解质浓度的升高,黏土岩的总孔体积呈持续减小趋势,平均孔径呈不断增加趋势;当电解质浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,黏土岩的总孔体积和平均孔径分别为 $0.029 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 32.86 nm ,与未经电化学处理时相比,总孔体积降幅为 66.70% ,平均孔径

增幅为 254% 。说明电化学作用显著改变了黏土岩的大中孔分布,即总孔体积减小和平均孔径显著增大,导致黏土岩孔隙数量大幅减少,使水分子吸附黏土岩的“通道”被显著减少,进而使黏土岩的水化及泥化被有效抑制。

2.4 电化学作用对微孔分布的影响

采用t-plot作图法,结合吸附等温线数据,计算不同电解质浓度条件下黏土岩的微孔分布情况,结果如图6所示。

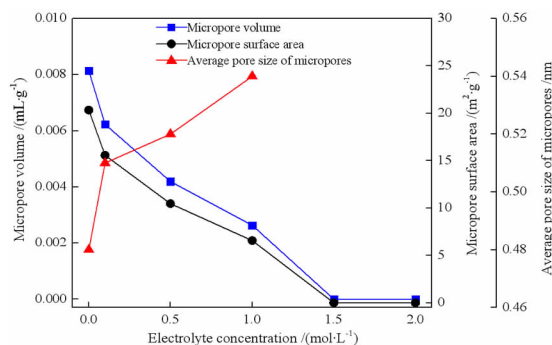


图6 不同电解质浓度下煤系黏土岩的微孔特征
Fig. 6 Micropore characteristic of coal series clay rock under different electrolyte concentration

由图6可知,未经电化学处理的黏土岩微孔体积仅为 $0.0081 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,占孔总体积的 9.33% ,然而其微孔比表面积却高达 $20.34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,占孔总比表面积 44.77% ,表明该黏土岩微孔结构发育程度较高,这对其泥化会产生较大影响;黏土岩的微孔体积和微孔表面积随电解质浓度的升高而减小,当电解质浓度 $\geq 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其微孔体积和比表面积降为0,表明电化学作用可以对黏土岩微孔实现有效封堵;而随着电解质浓度的提高,微孔平均孔径逐渐增大。即电化学作用对黏土岩微孔特征的影响很大,显著降低其吸附能力,对抑制黏土岩的水化及泥化具有促进作用。

2.5 电化学作用对孔隙分形分维的影响

据文献表明^[9,10],黏土岩孔隙结构具有分形相似特征,故可用分形分维数值定量表征其孔隙结构特征。本文采用分形分维数学模型(式(1)),结合吸附等温线数据,绘制不同电解质浓度条件下黏土岩吸附量与相对压力的对数关系图,结果如图7所示,由式(2)计算出相应条件下的黏土岩分形分维数值D,结果见表1。

$$\ln V = K \ln [\ln (P_0/P)] + C \quad (1)$$

式中: V —平衡压力下的氮吸附量, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; P —平衡压力,Pa; P_0 —氮气饱和蒸汽压(液氮温度下),Pa;

K - 斜率; C - 截距。

$$D = K + 3 \quad (2)$$

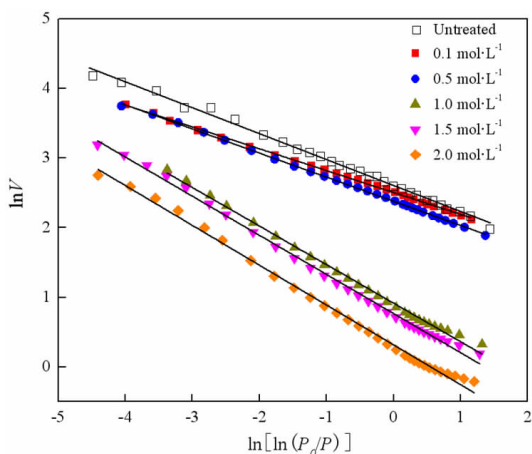


图 7 不同电解质浓度下煤系黏土岩的孔隙分形
Fig. 7 Pore fractal curve of coal series clay rock under different electrolyte concentration

表 1 不同电解质浓度下煤系黏土岩的孔隙分形

Table 1 Pore fractal of processed coal series clay rock under different electrolyte concentration

Electrolyte concentration / (mol · L ⁻¹)	0	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
Pore fractal dimension of clay rock	2.6913	2.6853	2.6533	2.4504	2.437	2.4270
Correlation coefficient	0.99803	0.99908	0.99951	0.99706	0.99703	0.99579

由图 7 和表 1 可知,不同电解质浓度下黏土岩分形曲线的线性相关系数均在 0.995 以上,表明均具有较好的分形自相似特征;分形分维数与电解质浓度呈负相关,随着电解质浓度的升高,黏土岩分形分维数值由 2.691 3 降至 2.427 0,表明电化学作用显著降低了黏土岩孔隙结构的不规则和不均质程度,使水分子与孔隙表面作用减弱,致使孔隙水分子填充量减少,导致水溶液在黏土岩颗粒孔隙末端形成的楔裂压力减小,从而使黏土岩泥化过程得到有效抑制。黏土岩孔隙分形分维数与比表面积、孔分布等所呈现的变化规律基

本一致,即用该定量表征黏土岩的孔隙结构特征具有可行性。

3 结论

(1) 电化学作用显著改变了煤系黏土岩的孔类型,即由开放型透气孔逐渐相对减少,封闭型不透气孔逐渐相对增多,这减少了水分子与黏土岩孔隙表面相互作用的几率,使其水化及泥化得到抑制。

(2) 电化学作用显著改变了煤系黏土岩的各类孔分布特征,即使大中孔及微孔比表面积和总体积显著减少,甚至消失,使平均孔径显著增大。表明电化学作用可以显著减弱煤系黏土岩的吸附性能,导致其水化及泥化被有效抑制。

(3) 电化学作用显著减小了煤系黏土岩的孔隙分形分维数值,表明电化学作用可以显著降低煤系黏土岩孔隙结构的不规则和不均质程度,使其水化及泥化得到有效抑制。

参考文献:

- [1] ZHANG MQ, CAO YJ, LIU Q. Influence of controlled dispersion on the rheology of swelling clay suspensions in the presence of coal flotation reagents[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2017, 68 (11): 763 - 768.
- [2] 李振,颜冬青,李毅红,等. 煤泥水处理新方法研究进展及发展趋势[J]. 选煤技术,2020(1):1 - 5.
- [3] 董宪姝,姚素玲,刘爱荣,等. 电化学处理煤泥水沉降特性的研究[J]. 中国矿业大学学报,2010,39(4):753 - 757.
- [4] 陈帅,闵凡飞,刘令云,等. 电凝聚法在煤泥水沉降中的应用现状[J]. 洁净煤技术,2014,20(3):16 - 19.
- [5] 李明明,徐硕,卢冀伟,等. 电化学作用对伊利石颗粒凝聚沉降性能的影响[J]. 矿产综合利用,2017(1):125 - 128.
- [6] 陈文萍,宋孝忠,钟玲文. 基于低温液氮试验的不同煤体结构煤的孔隙特征及其对瓦斯突出影响[J]. 煤炭学报,2011,36(4):609 - 613.
- [7] 李培,周永刚,杨建国,等. 蒙东褐煤脱水改质的孔隙特性研究[J]. 动力工程学报,2011,31(3):176 - 80.
- [8] 李焕同,陈飞,邹晓艳,等. 基于低温液氮吸附法的陕南中低煤级煤孔隙结构特征[J]. 中国科技论文,2019,14(7):808 - 814.
- [9] 毋耀凯. 基于低温液氮吸附软硬煤孔隙结构分形特征研究[J]. 煤,2019,28(2):36 - 37.
- [10] 郭文敏,万永华,赵焱皓. 多孔介质分形维数的两相渗吸数学模型研究[J]. 常州大学学报,2020,32(1):85 - 92.

Pore Structure Action Mechanism Based on Electrochemistry Inhibiting Coal Series Cray Rock Sliming

LI Mingming, GAO Yue, DING Shufang, MENG Fanna, PENG Deqiang

School of Mining Engineering, Heilongjiang University of Science & Technology, Harbin 150022, China

Abstract: In order to solve the problem of easy sliming of coal series cray rock in the process of coal processing, the change law of pore structure of coal series clay rock under different electrolyte concentration was investigated by low temperature liquid nitrogen adsorption method. The relationship between the pore structure characteristic of coal series clay rock and its sliming was analyzed, and the structural mechanism of electrochemical inhibition of coal series clay rock sliming was revealed. The results show that electrochemistry can change the pore type of clay rock, and significantly reduce specific surface area, pore volume and pore fractal dimension of clay rock. It can also reduce micropore ratio of clay rock, and can increase its average particle size. The change of pore structure characteristic of clay rock would weaken their hydration properties, which would cause the sliming process of clay rock to be effectively inhibited.

Key words: electrochemical action; coal series cray rock; sliming; pore structure

引用格式:李明明,高越,丁淑芳,孟凡娜,彭德强.电化学抑制煤系黏土岩泥化的孔隙结构作用机制[J].矿产保护与利用,2021,41(1): 102-106.

Li MM, Gao Y, Ding SF, Meng FN, and Peng DQ. Pore structure action mechanism based on electrochemistry inhibiting coal series cray rock sliming[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 102-106.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn