



移动阅读

毛玉强,夏文成,彭耀丽,等. 孔隙润湿度影响褐煤可浮性的机制[J]. 煤炭学报, 2020, 45(S1): 451-457. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2020.0086  
MAO Yuqiang, XIA Wencheng, PENG Yaoli, et al. Mechanism of pore wetting degree affecting the floatability of lignite[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(S1): 451-457. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2020.0086

## 孔隙润湿度影响褐煤可浮性的机制

毛玉强,夏文成,彭耀丽,谢广元,李懿江

(中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221116)

**摘要:**孔隙润湿度是影响多孔煤泥可浮性的重要因素之一,然而煤的孔隙润湿度与其可浮性之间的内在联系鲜见报道。由于煤泥颗粒小、数目多,其孔隙被水润湿的行为难以被准确检测,采用形状规则的圆柱体多孔活性炭材料开展孔隙润湿度的机制研究,并将结果用于解释孔隙润湿度对褐煤可浮性的影响机制。通过正硅酸四乙酯和十六烷基三甲氧基硅烷对多孔活性炭进行疏水化改性,采用接触角和傅里叶变换红外(FTIR)表征活性炭改性前后表面疏水性等特性,结果表明:活性炭经改性后亲水性基团含量降低以及疏水性基团产生,接触角增加 $67^\circ$ ,疏水性显著增加。采用低场核磁共振(LF-NMR)测定改性前后的亲/疏水活性炭样品在不同浸泡时间下的孔隙润湿度,结果表明:随着浸泡时间增加,亲/疏水两种样品的 $T_2$ 谱的信号幅度均增加,且亲水样品的信号幅度要远大于疏水样品。亲水样品的 $T_{2g}$ 在任意浸泡时间下均高于疏水样品的 $T_{2g}$ 值,表明在相同浸泡时间下亲水样品孔隙润湿度均高于疏水样品。而当浸泡时间为10 min时,亲/疏水样品中的孔隙均会被水较好地润湿,两种样品润湿度差值最小。通过将亲/疏水样品的 $T_{2g}$ 值与浸泡时间进行非线性拟合发现两者之间的指数函数关系式符合一级浮选动力学模型,亲水样品的润湿速率约为疏水样品的3.85倍,进一步说明亲水样品的孔隙较疏水样品更易被水润湿。不同预润湿时间下的褐煤浮选实验结果表明:褐煤的浮选回收率随着预润湿时间增加而降低,较长的润湿时间增加了孔隙被水的润湿程度,从而在多孔褐煤表面形成厚且稳定的水化层,阻碍了气泡与褐煤颗粒的粘附,褐煤的浮选结果与活性炭孔隙润湿行为特性相一致,这较好地阐述了多孔煤泥可浮性与其孔隙润湿度之间的内在联系。

**关键词:**浸泡时间;孔隙;LF-NMR;润湿度;润湿速率

中图分类号:TD923

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2020)S1-0451-07

### Mechanism of pore wetting degree affecting the floatability of lignite

MAO Yuqiang, XIA Wencheng, PENG Yaoli, XIE Guangyuan, LI Yijiang

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

**Abstract:** Pore wetting degree is one of the important factors affecting the floatability of porous fine coal. However, the intrinsic relationship between the pore wetting degree of coal and its floatability is rarely reported. It is difficult to accurately detect the behavior of its pore wetted by water due to the small size and large number of fine coal particles. Thus, in this paper, the porous active carbon material with a cylindrical of regular shape is used to study the mechanism of pore wetting degree. This study aims to explain the mechanism of pore wetting degree affecting the floatability of lignite. The porous active carbons are modified using tetraethyl orthosilicate and cetyltrimethoxysilane. The contact

收稿日期:2020-01-17 修回日期:2020-02-29 责任编辑:常明然

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51604272);江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20160260);中国博士后基金特别资助项目(2017T100422)

作者简介:毛玉强(1993—),男,河南郑州人,博士研究生。E-mail: cumtmyq@163.com

通讯作者:夏文成(1984—),男,江苏盐城人,副教授。E-mail: xiawencheng@cumt.edu.cn

angle and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) are used to characterize the surface hydrophobicity of the active carbon before and after modification. The results show that the content of hydrophilic group decreases and the hydrophobic group is generated, and the contact angle is improved by  $67^\circ$  after the modification of the active carbon, which improves its hydrophobicity. Low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) is used to determine the pore wetting degree of hydrophilic and hydrophobic active carbons at different immersion times. The results show that the signal amplitude of the  $T_2$  spectrums of both hydrophilic and hydrophobic samples increases with the increase of immersion time. The signal amplitude of the hydrophilic samples is much larger than that of the hydrophobic samples at each immersion time. The  $T_{2g}$  value of the hydrophilic samples is larger than that of the hydrophobic samples at each immersion time, indicating that the pore wetting degree of the hydrophilic samples is higher than that of the hydrophobic samples at the same immersion time. However, the difference in the pore wetting degree of the two samples is the smallest and the pores in the hydrophilic and hydrophobic samples are both wetted by water well when the immersion time is 10 min. The relationship between  $T_{2g}$  value of hydrophilic/hydrophobic samples and immersion time is nonlinearly fitted to the exponential function, which is the same as the first-class kinetic model of flotation. The wetting rate of hydrophilic samples is about 3.85 times of that of the hydrophobic samples, further indicating that the pores of hydrophilic samples are easily wetted by water compared with the hydrophobic samples. The results of lignite flotation experiments at different pre-wetting times show that the flotation recovery of concentrate decreases as the pre-wetting time increases. The long wetting time increases the pore wetting degree of lignite to form a thick and stable hydration film on its surface, resulting in a decrease in the adhesion efficiency of coal particles and bubbles. The flotation results of lignite are consistent with the behavior of pore wetting of active carbons, which also better reveals the intrinsic relationship between the floatability of porous fine coal and its pore wetting degree.

**Key words:** immersion time; pore; LF-NMR; wetting degree; wetting rate

在煤泥浮选过程中,润湿性是影响煤粒与气泡矿化的重要因素,特别对于低阶煤、接触变质煤、氧化煤等多孔隙难浮煤炭而言,润湿性的影响更为显著<sup>[1-3]</sup>。例如,在浮选前的预润湿或调浆阶段,煤表面被水充分的润湿程度决定了煤粒与气泡的矿化效率,从而影响浮选效果<sup>[4-6]</sup>。因此,研究煤表面的润湿程度(润湿度)对煤泥浮选具有深远的意义。通常认为,影响煤表面润湿性的因素主要包括化学因素和物理因素,化学因素可分为煤表面矿物成分和官能团类型。煤表面性质较为复杂,主要取决于煤的矿物组成和变质程度。若煤表面含有大量高岭土等黏土矿物时,其表面较为亲水,增加煤表面润湿性<sup>[7]</sup>。变质程度主要影响煤表面的官能团组成,若煤表面亲水基团(如C—O, C=O等)含量多,疏水基团(如C—C, C—H等)含量少,则煤表面的润湿性通常较高<sup>[8-10]</sup>。相比化学因素,影响煤表面润湿性的物理因素可分为煤粒形状和表面形貌<sup>[11]</sup>。XIA<sup>[12]</sup>全面综述了颗粒形状对不同矿物可浮性的影响并进一步讨论了其机制。KOH等<sup>[13]</sup>发现研磨过的玻璃球的浮选速度大于球形玻璃球,研磨后的玻璃球粗糙表面液膜更易薄化、破裂。此外,表面形貌对煤表面润湿性的影响已被广泛研究,特别体现在表面粗糙度对煤表面润湿性以及煤—气泡粘附过程的影响。随着颗粒表面粗糙度的增加,

疏水颗粒变得更疏水,而亲水颗粒则变得更亲水<sup>[14]</sup>。粗糙的疏水性矿物表面往往存在较多的孔隙和裂纹,这些孔隙难以被水润湿而“卡嵌”着一些空气,在浮选过程中,这些卡嵌的空气会在疏水矿物表面形成大量的微泡,从而有利于浮选过程中大气泡和颗粒表面的粘附<sup>[15]</sup>。但是,粗糙的亲水性矿物由于其表面天然可浮性差,孔隙往往非常容易被水填充、润湿而形成较厚的水化膜,从而降低颗粒的可浮性<sup>[16-17]</sup>。

然而至今,上述所提及的矿物或煤的孔隙或裂纹被水润湿的机制仅仅停留在实验结果的分析推断阶段,鲜见直接证据表明润湿过程中孔隙是如何被水润湿,以及如何影响颗粒的可浮性。笔者采用多孔圆柱体活性炭为试验模型样品探讨孔隙被水润湿的特性,基于LF-NMR以氢质子为测试对象的原理,探讨了不同疏水程度活性炭样品孔隙在不同浸泡时间下的润湿度和润湿速率,同时研究不同润湿时间下多孔褐煤颗粒的浮选行为,并将两者结果相结合,详细阐释孔隙润湿度影响褐煤可浮性的机制,旨在为多孔煤炭或矿物的高效浮选分离加工提供理论与技术支持。

## 1 试 验

### 1.1 试验样品

浮选试验样品来自内蒙古补连塔选煤厂的低灰

褐煤,粒度-0.5 mm,其工业分析为  $M_{ad}=8.58\%$ ,  $A_d=6.36\%$ ,  $V_{daf}=38.72\%$ ,  $FC_{ad}=52.46\%$ 。

多孔煤粉内部孔隙的润湿过程至今还不能直接进行表征,主要原因在于煤粉粒度较小,润湿后其表面水难以准确去除,导致无法获得准确的内部孔隙润湿信息。而圆柱体活性炭是一个形状规则、体积较大的多孔矿物,相较于煤粉,活性炭样品可方便、准确的获得多孔矿物孔隙润湿结果,因此本研究选取多孔圆柱体活性炭为试验模型样品探讨孔隙被水润湿的特性,所用圆柱形活性炭的直径、长度和体积分别为 0.43, 1.11, 2.17  $\text{cm}^3$ 。经研究发现活性炭表面是亲水的,因此为了对比并研究不同疏水程度的活性炭中孔隙的润湿机制,对活性炭进行改性将其变成疏水样品,活性炭的疏水化改性流程如下<sup>[18-19]</sup>:第 1 步,将 2 g 活性炭在 90  $^{\circ}\text{C}$  下烘 3 h,然后浸渍于 100 mL 浓度为 0.3% 正硅酸乙酯的乙醇溶液中,在室温下使用 500  $\text{r}/\text{min}$  的磁力搅拌器对其搅拌 2 h,然后抽滤至表观干燥;第 2 步,将上述抽滤后的样品置于 120  $^{\circ}\text{C}$  的电热鼓风干燥箱中干燥 6 h;第 3 步,将上述干燥后的活性炭浸渍于 100 mL 浓度为 5% 的十六烷基三甲氧基硅烷的乙醇溶液中,室温下超声振荡 2 h,超声功率为 40%,然后再静置浸泡 10 h,之后抽滤至表观干燥。第 4 步,将上述抽滤后的样品置于 120  $^{\circ}\text{C}$  的干燥箱中干燥 6 h,即可制得疏水活性炭改性材料并置于干燥器中备用。

## 1.2 FTIR 测试

用 Vertex 80v 型傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker, 德国) 进一步表征改性前后活性炭表面官能团的变化,样品先与 KBr 混合、压片然后进行测试。

## 1.3 接触角测试

为了表征改性前后活性炭表面疏水性变化情况,借助 JC2000D1 型接触角测量仪 (POWEREACH, 中国) 对其进行了测定。首先,圆柱状活性炭被切出一个平面,然后使用微量注射器挤出 2 mm 的液滴进行 5 次接触角测试,最终接触角为这 5 次测试结果的算数平均值。

## 1.4 LF-NMR 测试

根据磁场强度的不同,核磁共振可分为低场和高场两种类型,低场核磁共振的磁场强度通常小于 1 T,根据所测元素质子的不同,低场核磁共振又可分为  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  等类型,每一种类型的低场核磁共振设备都有相对应的专用线圈。 $^1\text{H}$  低场核磁共振是根据样品所含水中氢质子对磁场的响应为基础,氢质子的自旋与磁场创造的外部偶极矩相互作用后可以产生测量信号。 $^1\text{H}$  原子核以非辐射方式从高能态转变为低

能态的过程被称为弛豫,包括两种弛豫方式,即自旋晶格弛豫和自旋-自旋弛豫。自旋晶格弛豫速率用  $1/T_1$  表示,  $T_1$  称为纵向弛豫时间。而自旋-自旋弛豫速率由  $1/T_2$  表示,  $T_2$  称为横向弛豫时间。一般来说,  $T_2$  图谱测试速度要快于  $T_1$  图谱,并且  $T_2$  测试的准确性与  $T_1$  相同,因此,  $T_2$  图谱被广泛使用来分析样品的孔隙分布。影响  $T_2$  值共有 3 种不同的弛豫机制:自由弛豫(体弛豫)、表面弛豫和扩散弛豫。当 3 种弛豫机制同时存在时,核磁所测的  $T_2$  可表示为

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (1)$$

式中,  $T_{2B}$  为自由弛豫(体弛豫)时间, ms;  $T_{2S}$  为表面弛豫时间, ms;  $T_{2D}$  为扩散弛豫时间, ms。

自由弛豫与流体的物理特性有关比如黏度和化学成分等,当非磁性样品中含有非黏性水时,自由弛豫时间可被忽略。扩散弛豫是由流体分子在梯度磁场中的自扩散运动而产生,本实验所用的磁场为均匀磁场,因此扩散弛豫作用可不考虑<sup>[20-22]</sup>。而表面弛豫是岩石颗粒表面对流体的弛豫作用,与孔隙的比表面积成正相关。因此,式(1)可简化<sup>[23]</sup>为

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2S}} = \rho \frac{S}{V} = \rho \frac{F_s}{r} \quad (2)$$

式中,  $\rho$  为表面弛豫率,  $\text{nm}/\text{ms}$ ;  $S$  为样品中孔隙表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $V$  为样品孔隙体积,  $\text{cm}^3$ ;  $F_s$  为孔隙形状系数(球形、圆柱形孔隙以及裂缝的  $F_s$  分别为 3, 2, 1)<sup>[24]</sup>;  $r$  为孔径,  $\text{nm}$ 。

式(2)表明,与大孔相比,小孔具有较高的比表面积即较高的  $S/V$  值,小孔的  $T_2$  值更小即弛豫更快,同时,小孔中氢质子受到孔隙的束缚更大<sup>[25]</sup>。因此,核磁所测的横向弛豫时间  $T_2$  值与样品中孔隙成正比,小孔具有更短的弛豫时间而大孔具有更长的弛豫时间,  $T_2$  图谱中不同孔径所对应的信号峰的变化就间接地反映了不同尺寸的孔隙被水润湿的情况,这也是  $^1\text{H}$  低场核磁共振可以用来表征样品孔隙润湿情况的理论基础。

使用中国苏州纽迈分析仪器有限公司的 NMRC12-010V 型低场核磁共振 (LF-NMR) 检测疏水改性前后活性炭在不同浸泡时间后的  $T_2$  图谱,通过分析  $T_2$  图谱可以获得疏水改性前后活性炭在不同浸泡时间下的孔隙润湿差异。首先,称取 2 g 活性炭浸泡在装有 40 mL 纯水的烧杯中,浸泡时间分别为 0, 1, 2, 5, 10 min,每次浸泡后先将样品表面的自由水轻轻擦去然后再进行核磁测试。此外,为了表征活性炭疏水化改性前、后其内部总孔隙率的变化,将样品放置在 35 MPa 的压力饱水装置中饱水 5 h 然后进

行 LF-NMR 测试。核磁测试参数见表 1。

表 1 核磁测试参数

Table 1 Parameters of LF-NMR measurements

参数	数值
磁体类型	永磁体
主频/MHz	12
磁场强度/T	0.3 ± 0.05
探头线圈直径/mm	25
设备温控范围/°C	32±0.1
回波时间 $T_E$ /ms	0.1
采样次数 $N_S$	32
重复采样等待时间 $T_W$ /ms	6 000
回波数 $N_{ECH}$	16 000

在低场核磁共振分析过程中,  $T_2$  的几何平均值  $T_{2g}$  是一个重要的参数,  $T_{2g}$  值越大意味着流体在样品孔隙或表面中存在量越多, 而该参数的变化则代表流体在样品中赋存量的变化。因此, 本研究将计算不同疏水程度样品在不同浸泡时间下的  $T_{2g}$  值, 分析浸泡过程中的孔隙润湿度和润湿速率, 并与浸泡时间进行拟合获得孔隙润湿模型。  $T_{2g}$  的计算表达式<sup>[26]</sup>为

$$T_{2g} = \exp\left(\sum \frac{A_i \ln T_{2i}}{A_{total}}\right) \quad (3)$$

式中,  $T_{2i}$  为  $i$  点的横向弛豫时间, ms;  $A_i$  为  $i$  点  $T_2$  的信号幅度;  $A_{total}$  为  $T_2$  的总信号幅度。

### 1.5 浮选试验

浮选试验使用体积为 60 mL 浮选槽的微型浮选机, 矿浆浓度、叶轮转速、充气量分别为 50 g/L, 1 600 r/min, 140 mL/min, 煤油作为捕收剂其用量为 2 640 g/t, 仲辛醇作为起泡剂其用量为 2 740 g/t。

首先, 称取 3 g 样品倒入装有 40 mL 水的烧杯中, 放在磁力搅拌器下进行预润湿, 磁力搅拌器转速为 500 r/min, 预润湿时间分别为 0, 1, 3, 5, 7, 10 min, 预润湿之后, 将矿浆转移至 60 mL 浮选槽中, 添加煤油搅拌 2 min 后, 添加仲辛醇搅拌 30 s, 最后, 向浮选槽中添加 20 mL 水使得矿浆总体积达到 60 mL, 迅速打开充气并开始刮泡, 刮泡时间为 2 min, 浮选结束后取浮选精煤过滤、烘干、称重并计算浮选回收率。需要指出的是, 0 min 预润湿过程是指样品无需使用磁力搅拌器润湿, 之后试验流程与上述相同, 即: 放入浮选槽中加水、药剂进行调浆然后浮选。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 结果

图 1 反映了活性炭改性前后其表面官能团的变

化情况, 活性炭原样中 451, 545, 792, 863, 1 011  $\text{cm}^{-1}$  波长处所对应的吸收峰分别为  $\text{SO}_4^{2-}$  对称变角振动、 $\text{PO}_4^{3-}$  的  $\text{PO}_4$  不对称变角振动、P—C 伸缩振动、芳香族中的 C—H、Si—O 和硅酸盐矿物—O—S—O 反对称伸缩, 表明原样中存在一些硅酸盐等矿物质。活性炭改性前 1 068, 1 113, 1 363, 1 569, 1 628, 1 710, 2 842  $\text{cm}^{-1}$  波长处所对应的基团分别为脂肪链中的 C—O 振动、脂肪链中的 C—O 振动、 $\text{CH}_3$ 、 $-\text{COO}^-$ 、C=O、羰基的特征伸缩振动、 $-\text{CH}_3$ , 改性后, 这部分基团显著减少, 由于这些基团主要是亲水基团, 此部分官能团的减少提高了样品的疏水性; 同时, 相较于改性前, 改性后 2 964, 3 146, 3 274, 3 442, 3 525, 3 640  $\text{cm}^{-1}$  波长处吸收峰完全消失, 所对应的基团分别为饱和 C—H、—OH、酚羟基的—OH、—COOH 和—C—OH、—OH, 此部分基团也均为亲水基团, 亲水基团的完全消失有利于提高活性炭表面的疏水性。此外, 活性炭改性后, 出现 612~631  $\text{cm}^{-1}$  和 2 110~2 318  $\text{cm}^{-1}$  波长的新吸收峰, 所生成的 C≡C 等疏水基团, 更有利于提高活性炭的疏水性。

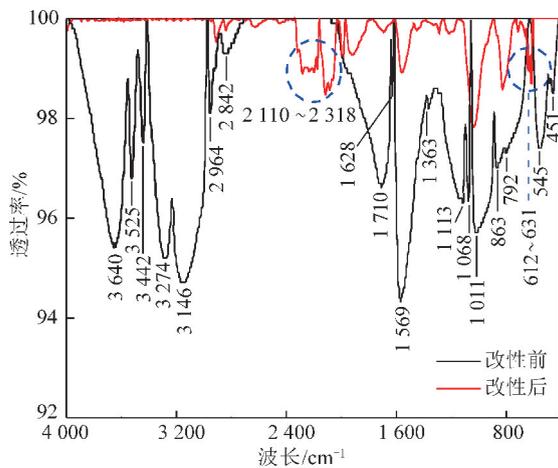


图 1 疏水化改性前、后活性炭样品的 FTIR 结果

Fig. 1 FTIR results of active carbon samples before and after hydrophobic modification

### 2.2 接触角结果

图 2 为活性炭疏水化改性前后表面的接触角结果, 疏水改性前样品的接触角为  $64^\circ$ , 说明原样品表面较为亲水; 而经化学改性后样品表面接触角提高到  $131^\circ$ , 活性炭表面变得极疏水。同时, 接触角结果与 FTIR 结果相一致, 经药剂改性后可获得亲水性和疏水性的两种样品并用于孔隙润湿机制研究。

### 2.3 LF-NMR 结果

活性炭疏水化改性前、后总孔隙率分别为 44.13% 和 40.12%, 与亲水活性炭相比, 疏水活性炭的孔隙率降低了 9.09%。图 3 是亲、疏水样品在不同浸泡时间下的核磁测试结果, 值得注意的是, 随着浸

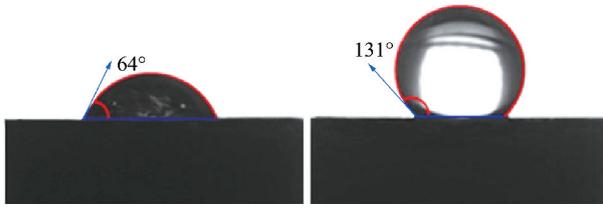


图 2 活性炭疏水改性前后的接触角结果

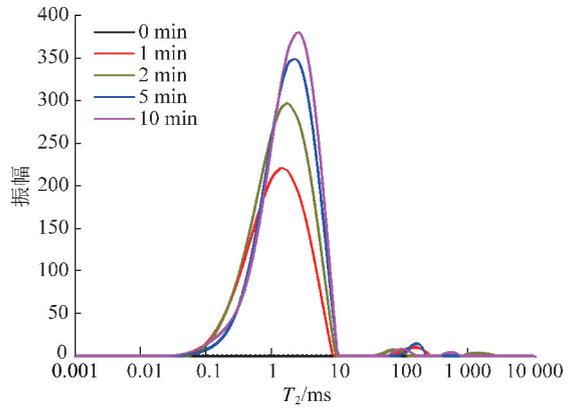
Fig. 2 Contact angle results of active carbon before and after hydrophobic modification

泡时间的增加,两种样品  $T_2$  图谱中大于 100 ms 的信号峰均未发生显著变化,因此,本文将不分析这部分信号量。亲水样品  $T_2$  谱中仅有一个主峰并分布在 0.1~10 ms 处,而疏水样品  $T_2$  谱中呈现出两个峰并分别位于 0.03~7 ms 和 7~150 ms,这主要是由于疏水样品的表面和内部孔隙均是疏水的,在浸泡过程中,首先表面难以被水润湿,然后水更难以进入孔隙,随着浸泡时间的增加,难免会有一些孔隙被水润湿,但孔隙中仍存在大量空气,孔隙中的水并不能汇聚在一起,而是零散地分布在孔隙中,与亲水样品相比,疏水样品在浸泡后水在其孔隙中并未很好地相连通,故导致两个信号峰的出现,这也从侧面反映亲水样品孔隙中润湿的水具有较好的连通性,其内部孔隙更容易被水润湿。

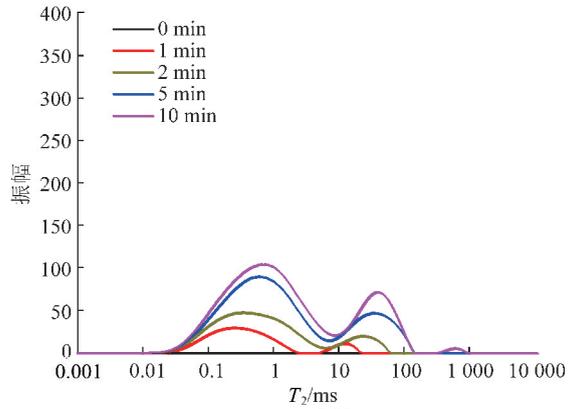
随着浸泡时间的增加,亲、疏水样品的信号幅度均逐渐增加,由于样品表面性质的差异,在每个浸泡时间下,亲水样品  $T_2$  谱的信号峰值均显著高于疏水样品,表明亲水样品比疏水样品具有更高的润湿度。因此,在相同的润湿时间下,活性炭中孔隙的润湿度随其疏水性提高而显著降低。

### 2.4 孔隙润湿性分析

利用式(3)可计算不同浸泡时间下亲、疏水样品的  $T_2$  几何平均值  $T_{2g}$ ,由于本研究在 LF-NMR 测试前已将样品表面的自由水去掉,故  $T_{2g}$  值的大小反映了样品中孔隙水的含量即孔隙的润湿度,该值的变化则反映出孔隙中润湿度的变化。如图 4 所示,随着浸泡时间的增加,亲、疏水样品的  $T_{2g}$  值均呈现增加趋势,样品浸泡 10 min 后,亲水样品的  $T_{2g}$  值从 0 ms 增加到 1.86 ms,而疏水样品的  $T_{2g}$  值增加到 1.77 ms,两者孔隙润湿度相差不大,这表明当浸泡时间较长时,亲、疏水样品中的孔隙均会被水润湿。而当浸泡时间小于 10 min 时,亲水样品  $T_{2g}$  值均显著高于疏水样品  $T_{2g}$  值,表明亲水样品孔隙润湿度均显著高于疏水样品,在较短的浸泡时间内,与疏水样品相比,亲水样品中孔隙更容易被水润湿并在其孔隙中形成“水带”,增加其表面水化膜的厚度,不利于浮选过程中气泡与颗粒的矿化。



(a) 亲水样品



(b) 疏水样品

图 3 不同浸泡时间后亲、疏水活性炭的  $T_2$  图谱

Fig. 3  $T_2$  spectrums of hydrophilic and hydrophobic active carbons after different immersion times

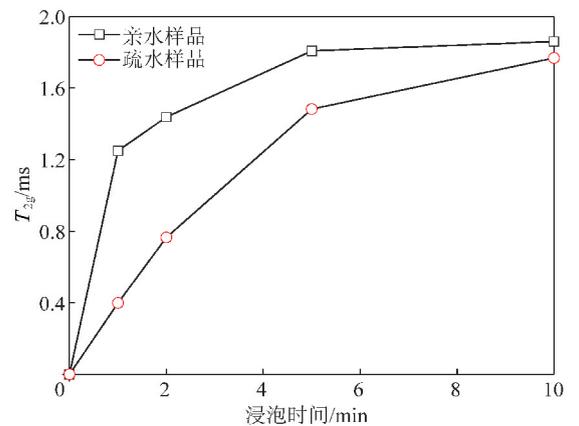


图 4 不同浸泡时间后亲、疏水样品的  $T_{2g}$  结果

Fig. 4  $T_{2g}$  results of hydrophilic and hydrophobic samples after different immersion times

为了研究不同疏水性样品中孔隙的润湿速率,利用 Origin 9 软件将亲、疏水样品的  $T_{2g}$  值分别与浸泡时间进行拟合,其中,横坐标为浸泡时间,纵坐标为相应浸泡时间下的  $T_{2g}$  值,拟合结果如图 5 所示。亲水样品和疏水样品的  $T_{2g}$  值与浸泡时间的关系均符合指数函数关系式为

$$y = a [ 1 - \exp(-kx) ] \quad (4)$$

式中,  $y$  为亲、疏水样品的  $T_{2g}$  值, ms;  $x$  为浸泡时间, min;  $a, k$  为该指数关系式的相关系数。

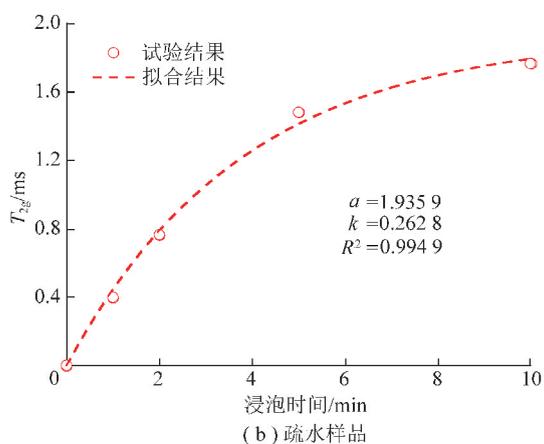
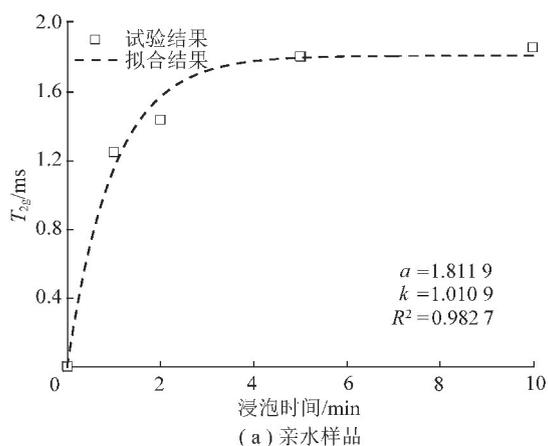


图5 亲、疏水样品的  $T_{2g}$  值与浸泡时间的拟合结果

Fig. 5 Fitting results between  $T_{2g}$  value of hydrophilic/hydrophobic samples and immersion times

亲、疏水样品  $T_{2g}$  与浸泡时间的拟合度分别为 0.9827, 0.9949, 表明两种样品与浸泡时间均具有非常高的相关性; 亲、疏水样品  $T_{2g}$  与浸泡时间拟合出曲线的  $P$  值分别为  $1.83 \times 10^{-4}$ ,  $6.09 \times 10^{-5}$ , 通常  $P$  值小于 0.01 为非常显著, 因此, 本研究拟合出的指数关系式也均具有非常高的可信度。有趣的发现是, 两种样品与浸泡时间所拟合出的指数关系式与一级浮选动力学模型相同, 在一级浮选动力学模型中, 式(4)中参数  $a, k$  分别代表最终的浮选回收率、浮选速率<sup>[27]</sup>, 类比可知, 在孔隙润湿动力学研究中, 上述参数  $a, k$  则分别代表孔隙最终的润湿度、润湿速率。因此, 根据拟合出的指数关系(4)可知, 亲、疏水样品的最终润湿度分别为 1.8119 和 1.9359, 这两个值非常相近。此外, 亲水样品和疏水样品的润湿速率分别是 1.0109 和 0.2628, 在浸泡过程中, 亲水样品的润湿速率远高于疏水样品且约为疏水样品的 3.85 倍, 这定量地反映出相同浸泡时间下亲水样品孔隙润湿度远高于疏水样品的原因。同时, 基于指数关系

式(4)并结合 LF-NMR 测试技术, 可开展不同接触角下多孔样品的孔隙润湿动力学研究。

## 2.5 浮选结果

孔隙润湿机制研究中所用活性炭样品为体积较大的圆柱体, 并不适合直接进行浮选, 为将不同润湿时间下的孔隙润湿机制研究结果与煤炭可浮性相结合, 故在浮选试验中采用 -0.5 mm 褐煤样品, 润湿时间分别为 0, 1, 2, 5, 10 min。浮选结果如图 6 所示, 当润湿时间从 0 min 增加到 10 min 时, 浮选回收率从 65.23% 降低到 21.58%; 随着润湿时间的增加, 褐煤的可浮性逐渐降低。本研究中所用褐煤表面是较为亲水的并含有较多的孔隙和裂缝, 随着润湿时间的增加, 导致褐煤中孔隙逐渐被水润湿, 同时在煤表面形成较厚的水化膜, 降低褐煤颗粒和气泡的矿化效率, 因此浮选回收率逐渐降低。上述结论与活性炭孔隙润湿研究结果相一致, 褐煤中孔隙润湿度增加降低其可浮性。

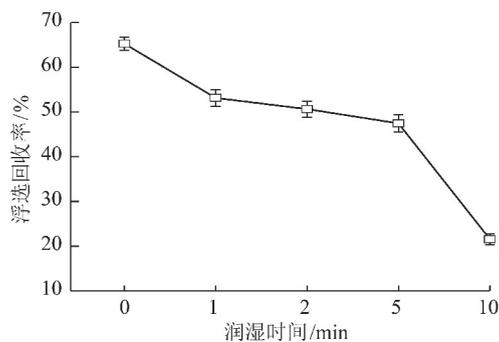


图6 不同润湿时间下褐煤的浮选结果

Fig. 6 Flotation results of lignite particles at different wetting times

## 3 结 论

(1) 活性炭经药剂改性后, 羰基、羧基等亲水基团减少甚至消失, 同时生成  $C \equiv C$  等疏水基团, 接触角从  $64^\circ$  提高到  $131^\circ$ , 活性炭疏水性显著提高, 两种不同疏水程度的样品将用于孔隙润湿机制研究。

(2) 随着浸泡时间的增加, 亲、疏水样品  $T_2$  谱中信号幅度均增加, 且亲水样品的信号幅度要远大于疏水样品。当润湿时间小于 10 min 时, 亲水样品孔隙润湿度均高于疏水样品, 但当润湿时间为 10 min 时两种样品的孔隙均会被水润湿并达到较高的润湿度。此外, 亲、疏水样品的  $T_{2g}$  值与浸泡时间均符合指数函数关系且与一级浮选动力学模型一致, 亲水样品的润湿速率远高于疏水样品且约为疏水样品的 3.85 倍。因此, 在相同浸泡时间下, 孔隙的润湿度和润湿速率均与其疏水性成反比。

(3) 褐煤可浮性与其孔隙润湿度和润湿速率密

切相关,褐煤浮选结果表明:精煤回收率随润湿时间的增加而降低,亲水褐煤表面存在的孔隙和裂缝使得其表面易被润湿并形成较厚的水化膜,导致其可浮性降低,这与采用活性炭研究孔隙润湿机制所得结论相一致。

## 参考文献(References):

- [1] 毛玉强,夏文成,卜祥宁,等. 超声波强化褐煤浮选及其作用机制探讨[J]. 煤炭学报, 2017,42(11): 3013-3006.  
MAO Yuqiang, XIA Wencheng, BU Xiangning, et al. Discussion on ultrasonic enhanced lignite flotation and its action mechanism [J]. Journal of China Coal Society, 2017,42(11): 3013-3006.
- [2] 齐健. 不同煤种润湿性与可浮性规律研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017: 1-7.  
QI Jian. Study on wettability and floatability of different rank coal [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017: 1-7.
- [3] 栗襄. 界面润湿性调控对氧化煤浮选的促进作用[D]. 太原: 太原理工大学, 2016: 3-10.  
LI Bao. Promoting effects of wettability modification on oxidized coal flotation [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016: 3-10.
- [4] MAO Yuqiang, XIA Wencheng, XIE Guangyuan, et al. Effects of pre-wetting time on surface topography and floatability of lignite particles[J]. Powder Technology, 2020,359: 1-7.
- [5] XIA Wencheng, WANG Yuling. Role of prewetting/immersion time in the attachment time between air bubble and Taixi oxidized coal [J]. International Journal of Mineral Processing, 163: 9-13.
- [6] XIA Wencheng, YANG Jianguo. Effect of pre-wetting time on oxidized coal flotation[J]. Powder Technology, 2013,250(Complete): 63-66.
- [7] CHEN Yuran, XIA Wencheng, XIE Guangyuan. Contact angle and induction time of air bubble on flat coal surface of different roughness[J]. Fuel, 2018,222(15): 35-41.
- [8] 李娇阳, 李凯琦. 煤表面润湿性的影响因素[J]. 煤炭学报, 2016, 41(S2): 448-453.  
LI Jiaoyang, LI Kaiqi. Influence factors of coal surface wettability [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(S2): 448-453.
- [9] 牛晨凯, 夏文成. 低温热解对低阶煤表面疏水性的影响机制及半焦可浮性分析[J]. 煤炭学报, 2018, 43(5): 1423-1431.  
NIU Chenkai, XIA Wencheng. Effect of low-temperature pyrolysis on the surface hydrophobicity of lowrank coal and the analysis of floatability of semi-coke[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(5): 1423-1431.
- [10] 夏文成, 牛晨凯, 彭耀丽, 等. 煤粒形状与表面元素组成对其天然可浮性的协同影响研究[J]. 中国煤炭, 2016, 42(11): 82-85.  
XIA Wencheng, NIU Chenkai, PENG Yaoli, et al. Effect of particle shape and surface elementary composition on coal natural floatability[J]. China Coal, 2016, 42(11): 82-85.
- [11] GUVEN Onur, CELIK Mehmet S, DRELICH Jaroslav W. Flotation of methylated roughened glass particles and analysis of particle-bubble energy barrier[J]. Minerals Engineering, 79: 125-132.
- [12] XIA Wencheng. Role of particle shape in the floatability of mineral particle: An overview of recent advances[J]. Powder Technology, 2017,317: 104-116.
- [13] KOH P T L, HAO F P, SMITH L K, et al. The effect of particle shape and hydrophobicity in flotation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(2): 128-134.
- [14] FUERSTENAU D W, YANG G C C, LASKOWSKI J S. Oxidation phenomena in coal flotation part i. Correlation between oxygen functional group concentration, immersion wettability and salt flotation response[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 1987,4(3-4): 161-182.
- [15] XIA Wencheng. Role of surface roughness in the attachment time between air bubble and flat ultra-low-ash coal surface[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017,168: 19-24.
- [16] XIA Wencheng, NI Chenkai, XIE Guangyuan. The influence of surface roughness on wettability of natural/gold-coated ultra-low ash coal particles[J]. Powder Technology, 2016,288: 286-290.
- [17] KARAKAS Firat, HASSAS Behzad Vaziri. Effect of Surface Roughness on Interaction of Particles in Flotation[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2016,52(1): 19-35.
- [18] 赵凤霞. SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒改性的玻璃和活性炭及其疏水性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2015: 34-35.  
ZHAO Fengxia. Modified glass and activated carbon with SiO<sub>2</sub> nanoparticles and their hydrophobicity [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2015: 34-35.
- [19] 袁志好, 赵凤霞. 一种疏水活性炭改性材料的制备方法[P]. 中国专利: 104437444, 2015-03-25.
- [20] KLEINBERG R L, HORSFIELD M A. Transverse relaxation processes in porous sedimentary rock [J]. Journal of Magnetic Resonance, 1969,88(1): 9-19.
- [21] KENYON W E. Nuclear magnetic resonance as petrophysical measurement [J]. International Journal of Radiation Applications & Instrumentation. part E. nuclear Geophysics, 1992,6(2): 153-171.
- [22] STRALEY C, OSSINI D, VINEGAR H J, et al. Core analysis by low-field NMR[J]. Log Analyst, 1997,38(2): 84-93.
- [23] LI Song, TANG Dazhen, PAN Zhejun, et al. Characterization of the stress sensitivity of pores for different rank coals by nuclear magnetic resonance[J]. Fuel, 2013,111(3): 746-754.
- [24] QIN Lei, ZHAI Cheng, LIU Shimin, et al. Changes in the petrophysical properties of coal subjected to liquid nitrogen freeze-thaw-A nuclear magnetic resonance investigation[J]. Fuel, 2017,194: 102-114.
- [25] KLEINBERG R L, STRALEY C, KENYON W E, et al. Nuclear magnetic resonance of rocks: T1 vs. T2[J]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1993: 555-563.
- [26] 孙晓晓, 姚艳斌, 陈基瑜, 等. 基于低场核磁共振的煤润湿性分析[J]. 现代地质, 2015,29(1): 190-197.  
SUN Xiaoxiao, YAO Yanbin, CHEN Jiyu, et al. Determination of Coal Wettability by Using Low-field Nuclear Magnetic Resonance [J]. GEOSCIENCE, 2015,29(1): 190-197.
- [27] SUTHERLAND K L. Physical Chemistry of Flotation. XI. Kinetics of the Flotation Process[J]. Journal of Physical & Colloid Chemistry, 1948,52(2): 394-425.