

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2020.04.011

螯合剂对煤体性质的影响

路凯旋, 徐连满

(辽宁大学 环境学院, 沈阳 110036)

摘要:煤矿进入深部开采后,煤体的力学性质发生改变,致使煤层的可注性降低,且煤层注水效果随着时间的推移逐渐变差。选用螯合剂增加煤层注水效果,通过实验分析发现:所注低渗透煤层中含有一定的矿物质,螯合剂亚氨基二琥珀酸四钠(IDS)可以使矿物质解络成离子,使原本处于封闭状态的孔隙被疏通,水在煤层中的流动性增强;煤层中矿物质离子的浸出量随螯合剂 IDS 质量浓度增加逐渐增大,IDS 用量在质量浓度为 2 000 mg/L 时性价比最高;IDS 作用后煤样的冲击倾向性下降;含硫矿物质(例如黄铁矿)中金属离子被螯合后硫被释放,从源头上减少了硫的含量,同时 IDS 又是可降解环保型螯合剂,其使用对环境无毒性影响。煤层注水添加螯合剂为复合动力灾害防治提供参考。

关键词:煤层注水;螯合剂;冲击地压;源头除硫

中图分类号:TD713

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2020)04-107-06

Effects of chelating agent on coal properties

LU Kaixuan, XU Lianman

(School of Environment, Liaoning University, Shenyang 110036, P. R. China)

Abstract: During the deep mining period of a coal mine, the mechanical properties of coal body have changed, resulting in the decrease of injectability of coal seam, and the effect of water injection in coal seam gradually deteriorates over time. In this research, chelating agent is selected to increase the effect of coal seam water injection. The experimental analysis has shown that the injected low permeability coal seam contains a certain amount of minerals which can be dissolved into ions by the chelating agent tetrasodium iminodiasuccinate (IDS), unclogging the originally closed pores, and enhancing the fluidity of water in the coal seam. The leaching amount of mineral ions in the coal seam increases gradually with the increase of the concentration of chelating agent IDS. When the concentration of IDS is 2 000 mg/L, the performance-cost ratio is the highest; the rock burst tendency of coal samples decreases by the action of IDS; the metal ions in sulfur-bearing minerals (such as pyrite) are released after chelation, which reduces the sulfur content from the source. At the same time, IDS is a degradable and environment-friendly chelating agent, providing assistance for environmental protection. Adding chelating agent to coal seam water injection can provide reference for the prevention and control of compound dynamic disasters.

Keywords: coal seam water injection; chelating agent; rock burst; source desulfurization

收稿日期:2019-11-08

基金项目:国家重点研发计划基金资助项目(2017YFC0804208),国家自然科学基金资助项目(51904141)。

Supported by the State Key Research Development Program of China (2017YFC0804208) and the National Natural Science Foundation of China (51904141).

作者简介:路凯旋(1995—),男,硕士研究生,主要从事煤层注水研究,(E-mail)1037806083@qq.com。

通讯作者:徐连满,男,辽宁大学讲师,硕士生导师,主要从事矿山灾害力学方向研究,(E-mail)2477603249@qq.com。

中国是煤炭生产和消耗大国,到 2050 年煤炭在中国的一次能源消耗构成中仍将占到 50% 以上^[1-4]。煤炭资源经长期大规模开发,浅部资源日趋枯竭,山东、辽宁、河南等省份的主要煤矿区已经逐渐进入深部开采,随着开采深度继续增加,冲击地压矿井数量将不断增加,冲击频度与破坏程度也将显著增大,经统计截止 2019 年中国冲击地压矿井已超过 319 个^[5]。冲击地压也已成为威胁矿井安全生产的主要动力灾害之一^[6-7],因此对冲击地压防治的研究十分重要。

煤层注水技术能够改变煤体物理力学性质及围岩应力场分布,是一种常用的冲击地压防治技术。章梦涛等^[8]认为煤层注水过程实际上是水驱气的驱替过程,是有动界面的渗流力学问题,进而研究了水在煤层中的运动规律。王青松等^[9]分析了煤层注水过程中水在煤体中的运动动力和过程。但是随着开采深度增加,单纯注水的防冲效果不理想。

煤层注水添加表面活性剂可降低水的表面张力,改善注水效果,众多学者在添加湿润剂提高煤层注水效果方面做了大量研究。王惠宾等^[10]对煤层注水添加湿润剂的作用、效果、最佳浓度、对浮选的影响及湿润剂选择等问题进行了探讨,得出了相应的结论。姜楠楠等^[11]通过煤体在表面活性剂溶液中浸润时间的长短选取适合的表面活性剂进行复配,得到煤体最优表面活性剂配方。霍灵军等^[12]通过测定不同表面活性剂在不同浓度下的表面张力选择效果最佳的活性剂及活性剂最佳配比浓度,经过现场试验取得了较好的成果。但对于部分深埋煤层,由于煤层渗透性低,所以添加了湿润剂注水效果仍然不佳。经过对平顶山矿区等注水效果调查发现,注水效果变差主要表现为注水速度缓慢,单孔进水量较低,且注水 3~5 d 后,注水量显著降低甚至注不进去,达不到动力灾害防治要求。因此提高注水效果迫在眉睫,经过查阅大量文献发现螯合剂的阴离子可以和某些金属离子形成稳定常数高、具有环状结构的配合物,并考虑到煤层中存在一定量的矿物质,而打开这些物质封堵的孔隙是在深部开采煤层增加注水效果的主要手段,煤样经过化学反应改变了原始状态下的孔隙结构,进而使得煤体的孔隙度发生相应变化,从而增加注水效果。在煤层注水领域,目前尚未见将螯合剂作为注水添加剂的相关研究及报道。同时螯合剂还可以与含硫矿物质作用将硫释放,减轻燃煤对大气的污染。

笔者主要研究了螯合剂作用后煤中离子迁移量的变化,同时分析了螯合剂作用后煤中硫的迁移原因,揭示了增加煤层注水效果的过程,并进一步阐明了螯合剂对煤孔隙及冲击倾向性的作用效果,为深部开采煤层注水防治冲击地压的研究提供参考依据,并为煤脱硫方法提供一种新的思路。

1 添加螯合剂增渗效果分析

本研究中所用的煤样为平顶山矿区煤样,用 X 射线衍射(XRD)测定煤样中的矿物质成分。将煤样烘干后研磨成粉末,用 Rigaku D/Max 2500v/pc 型 X 射线衍射仪分析所得谱图如图 1 所示。根据图 1 可知,平煤矿区煤中含有矿物质较多,将衍射峰与矿物质标准谱图比对可知煤中矿物质具体为:高岭石、石英、黄铁矿、方解石、铁白云石、菱铁矿(标准谱图卡号见表 1),其中方解石、石英、高岭石几种矿物质占主体,含量较高。煤样中的矿物质是封堵煤层孔隙的关键因素,要增加注水效果,首先要打开孔隙。螯合剂的阴离子可以与金属原子或离子作用,生成具有环状结构的络合物,螯合剂的成环作用使螯合物比组成和结构相近的非螯合配位化合物的稳定性高,因此螯合剂可以与煤层矿物质中的离子作用,将矿物质解络打开孔隙。近几年螯合剂已经被广泛用于洗涤剂、石化、纺织工业、纸浆漂白等行业^[14-16]。

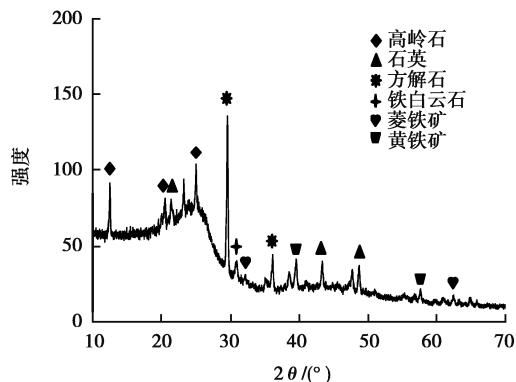


图 1 煤样 XRD 图

Fig. 1 XRD spectrum of the coal sample

表 1 矿物质标准谱图卡号^[13]

Table 1 Standard spectrum card numbers of minerals

矿物质名称	标准谱图卡号
高岭石	80-0886
石英	85-1054
黄铁矿	71-1680
方解石	72-1652
铁白云石	80-0743
菱铁矿	08-0133

选用螯合剂亚氨基二琥珀酸四钠盐(IDS)作为注水添加剂。IDS 的分子结构见图 2。由于 IDS 具有绿色环保、价格低廉、可降解性良好、螯合能力强等优点,同时 IDS 的阴离子可以和煤样中的易沉淀离子形成稳定常数高、具有环状结构的配合物,在较宽的 pH 范围内具有很强的稳定性能,可以将 IDS 作为螯合剂代表应用到煤层注水中。根据 Cokesa 等^[17]的研究表明,一些金属离子与 IDS 络合后的络合物如 Ca(II)-IDS 和 Fe(II)-IDS 等可以满足生物降解性标准,因此其使用对环境无毒性影响。

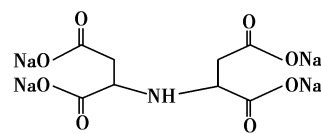


图 2 IDS 结构式

Fig. 2 IDS structure

测定 IDS 作用后煤样的含水率与孔隙率,结果见表 2。

表 2 浸泡后煤样含水率和空隙率的变化

Table 2 Water content and porosity changes in coal samples after soaking

浸泡处理	煤样初始含水率 $c_0/\%$	浸泡后含水率 $c/\%$	煤样初始孔隙率 $n_0/\%$	浸泡后孔隙率 $n/\%$
IDS 溶液浸泡	0.68	2.18	2.1	8.3
超纯水浸泡	0.68	1.45	2.0	3.5

根据表 2 可以看出浸泡过 IDS 的煤块含水率更高。IDS 螯合剂作用后煤样的孔隙率比初始孔隙率高近 4 倍,而超纯水浸泡后煤样的孔隙率比初始孔隙率高不足 2 倍,这主要是由于螯合剂与煤样中的矿物质发生螯合作用使矿物质从煤颗粒表面解络下来,由不溶态转变为可溶态,从而打开次生孔隙增加煤样的含水率与孔隙率。

2 螯合剂作用后煤中离子迁移规律

2.1 IDS 作用后煤样中离子变化

煤样中含量较高的矿物质元素主要有 Si, Al, Fe, Ca, K, Na, S, Mg, 而 Cu, Pb, Cr, Cd 等元素含量相对较少。而螯合剂 IDS 的阴离子可以和金属离子形成稳定常数高、具有环状结构的配合物。

将煤样粉碎后过 1 mm 筛,用电子分析天平称取 10 g 煤样以固液比 1:10 将煤样浸泡一段时间,取上清液离心过滤后采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)测定注水添加剂 IDS 作用后煤中的离子迁移情况,结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,IDS 作用后 Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, Cu, Pb, Cr, Cd 几种离子被螯合解络;Al 离子浸出比水浸泡后高 2.8 倍, Si 离子高 2.7 倍, Ca 离子高 4.2 倍, Mg 离子高 5.3 倍, Fe 离子高 42.8 倍, K 离子高 3.9 倍; Cu, Pb, Cr, Cd 几种元素因为含量较低图中显示不明显,在此不予以考虑;因为 IDS 本身带有 Na 离子,所以在此不测 Na 离子含量变化情况。Fe 离子主要赋存在黄铁矿中, Fe 离子被螯合后,黄铁矿中的硫与溶液中钠离子结合形成可溶性物质,从源头降低了硫的含量,降低了煤燃烧后产生污染物的含量,为环境保护提供助力。从各种金属离子浸出情况来看,螯合剂 IDS 可以将金属离子从矿物质上解络下来,原本处于封闭状态的孔隙被疏通,经过化学反应直接改变了原始状态下煤层的孔隙结构类型,进而使得煤体的孔隙度发生相应变化,从而增加注水效果。

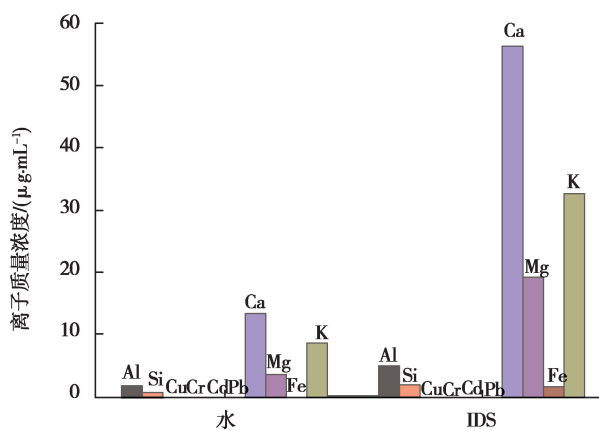


图 3 IDS 作用后煤样中离子迁移情况

Fig. 3 Ion migration in coal samples after IDS treatment

2.2 不同浓度 IDS 浸泡后离子含量变化

将分析纯 IDS 分别配置浓度梯度为 500,750,1 000,1 250,1 500,1 750,2 000,2 500,3 000 mg/L 的溶液,过 1 mm 筛的煤样称取 10 g,以固液比 1:10 将煤样浸泡一段时间后,取上清液过滤离心后测定不同离子浸出情况,结果如表 3 所示。

表 3 不同质量浓度 IDS 浸泡煤样的离子浸出情况

Table 3 Ion leaching at different IDS concentrations

IDS 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	矿物离子质量浓度 $w/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					
	Al	Si	Fe	Ca	Mg	K
500	2.98	0.715	0.863	30.75	3.14	9.63
750	3.36	1.364	1.124	38.62	4.35	11.96
1 000	3.19	1.786	1.361	41.80	5.48	13.54
1 250	3.83	1.925	1.864	45.36	5.96	13.12
1 500	3.98	2.148	1.952	52.36	6.12	14.36
1 750	4.25	2.365	2.101	60.18	6.69	14.73
2 000	5.64	2.296	2.438	75.36	7.25	15.96
2 500	6.05	2.124	2.678	80.12	7.43	16.21
3 000	6.21	2.191	2.961	83.69	7.69	16.36

表 3 中的结果显示随着 IDS 质量浓度增加离子浸出量增加,Al 离子浸出量在 IDS 质量浓度为 2 000 mg/L 时出现急剧增加,继续增加 IDS 质量浓度 Al 离子浸出量增幅减小;Fe 离子浸出情况与 Al 离子情况类似;Si 离子含量在 IDS 质量浓度为 1 750 mg/L 时最高,之后随着 IDS 质量浓度增加反而下降,分析其原因可能是因为煤样中矿物质含量存在细微差异及受温度等因素影响;Ca 离子与 Al、Fe 离子浸出情况相似,也在 IDS 质量浓度为 2 000 mg/L 时存在突变,Mg、K 离子浸出量随着 IDS 质量浓度增加持续增加。根据以上分析确定使用 IDS 质量浓度为 2 000 mg/L。

3 IDS 对煤样冲击倾向性的影响

试样的采集、加工与试验严格遵照中华人民共和国国家标准《煤和岩石物理力学性质测定方法》GB/T 23561—2009 的规定执行。配制 IDS 质量浓度为 2 000 mg/L,将标准样分别放在 IDS 及自来水中浸泡一段时间后测定煤样的冲击倾向性,每个指标测定 3 个样品,优选其中一组结果如图 4 所示。然后分别确定煤样的平均动态破坏时间、弹性能指数、冲击能指数、单轴抗压强度,结果列于表 4。

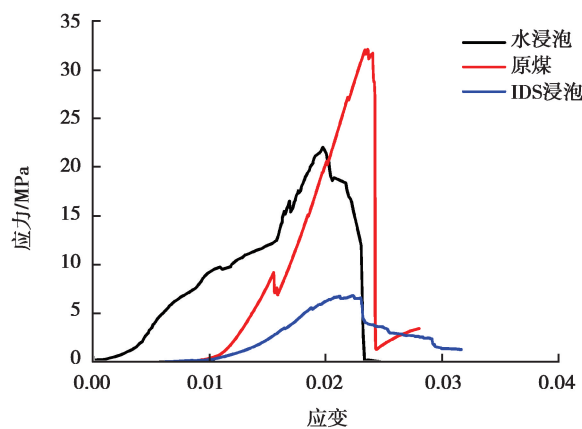


图 4 浸泡后煤冲击倾向性变化情况

Fig. 4 Change of coal impact tendency after soaking

表4 平均冲击倾向性指标
Table 4 Average rock burst tendency indexes

煤样	动态破坏时间 t_d /ms	冲击能指数 K_E	弹性能指数 W_{ET}	单轴抗压强度 R_C /MPa
原煤	351	4.39	2.85	26.1
自来水浸泡	815	2.54	2.02	14.6
IDS 浸泡	1 142	1.95	1.36	6.9

根据表4可以看出IDS作用后煤样的动态破坏时间增加3倍多,弹性能指数及冲击能指数都大幅度下降,单轴抗压强度降低3倍多,作用效果比水浸泡更明显。这是因为IDS将煤中一些矿物离子解络下来,使煤的密度和强度降低,而矿物质又是煤中最坚硬的部分,进而对冲击倾向性产生影响。

4 结 论

1)根据XRD图可以看出平顶山煤矿中存在较多种类的矿物质,IDS作用后煤中大量离子迁移;离子浸出后矿物质被解络,改变了煤的孔隙结构,使孔隙率增加,而水作用后煤中离子迁移量较低。

2)实验对比发现,随着IDS质量浓度增加,煤中离子迁移量增加,IDS质量浓度为2 000 mg/L时性价比最高。

3)矿物质是煤中最坚硬的部分,IDS作用后矿物质从煤表面解络,进而使煤的冲击倾向性降低,为煤层注水防治冲击地压提供参考依据。IDS还可以与含硫矿物质作用,减少煤中矿物质硫的含量,为大气污染防治减轻负担。

4)根据以上分析可知IDS具有较好的作用效果,可以作为煤层注水添加剂。在后续研究中笔者将探究螯合剂与表面活性剂复配后对煤层注水效果及动力灾害防治的影响。

参考文献:

- [1] 张绍强,张运章.我国煤炭资源、生产与环境概况[J].环境保护,2006,34(13):53-57.
ZHANG Shaoqiang, ZHANG Yunzhang. Overview of China's coal resources, production and environment [J]. Environmental Protection, 2006, 34(13): 53-57.(in Chinese)
- [2] 张有生.世界煤炭市场及我国进口煤炭潜力分析[J].能源研究通讯,2004(5):44-48.
ZHANG Yousheng. Analysis of the world coal market and the import coal potential of China [J]. Energy Research Newsletter, 2004(5): 44-48.(in Chinese)
- [3] Liu F M, Cai Q X, Chen S Z, et al. A comparison of the energy consumption and carbon emissions for different modes of transportation in open-cut coal mines [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2015, 25(2): 261-266.
- [4] Zarczynski P, Strugala A. Studies on the possibility of extending coal resources for coke production through the application of coal predrying [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(5): 5666-5676.
- [5] 潘一山.煤矿冲击地压[M].北京:科学出版社,2019.
PAN Yishan. Coal mine rock burst [M]. Beijing: Science Press, 2019. (in Chinese)
- [6] Cheng Y P, Wang L, Zhang X L. Environmental impact of coal mine methane emissions and responding strategies in China [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(1): 157-166.
- [7] Xu L, Lu K, Pan Y, et al. Study on rock burst characteristics of coal mine roadway in China [J/OL]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2019 (2019-08-16) [2019-10-11]. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15567036.2019.1655114>.
- [8] 王青松,金龙哲,孙金华.煤层注水过程分析和煤体润湿机理研究[J].安全与环境学报,2004,4(1):70-73.
WANG Qingsong, JIN Longzhe, SUN Jinhua. A research on coal seam water infusion course and coal body wetness

- mechanism[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2004, 4(1): 70-73.(in Chinese)
- [9] 章梦涛, 宋维源, 潘一山. 煤层注水预防冲击地压的研究[J]. *中国安全科学学报*, 2003, 13(10): 69-72.
ZHANG Mengtao, SONG Weiyuan, PAN Yishan. Study on water pouring into coal seam to prevent rock-burst[J]. *China Safety Science Journal*, 2003, 13(10): 69-72.(in Chinese)
- [10] 王惠宾, 汪远东, 卢平. 煤层注水中添加湿润剂的研究[J]. *煤炭学报*, 1994, 19(2): 151-160.
WANG Huibin, WANG Yuandong, LU Ping. Research on wetting agent for water infusion of coal seams[J]. *Journal of China Coal Society*, 1994, 19(2): 151-160. (in Chinese)
- [11] 姜楠楠, 陈绍杰, 金龙哲. 有压源下煤层注水表面活性剂湿润煤体的研究[J]. *煤炭技术*, 2014, 33(10): 25-27.
JIANG Nannan, CHEN Shaojie, JIN Longzhe. Study of surface active agent on coal seam pressure water injection[J]. *Coal Technology*, 2014, 33(10): 25-27.(in Chinese)
- [12] 霍灵军, 田彦武, 郝军. 表面活性剂在煤层注水中的应用与实践[J]. *煤炭技术*, 2011, 30(5): 106-108.
HUO Lingjun, TIAN Yanwu, HAO Jun. Application practice on surfactant in coal seam water infusion [J]. *Coal Technology*, 2011, 30(5): 106-108.(in Chinese)
- [13] 李建欣. XRD 全谱拟合精修对贵州煤中矿物质的定量研究[D]. 河南焦作: 河南理工大学, 2009.
LI Jianxin. X-ray diffraction rietveld refinement method quantitative phase analysis minerals in coals Guizhou Province[D]. Jiaozuo, Henan: Henan Polytechnic University, 2009.(in Chinese)
- [14] Tolkacheva L N, Nikol'skii V M. The thermodynamic characteristics of the formation of Al^{3+} ion complexes with iminodisuccinic acid in aqueous solutions[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*, 2012, 86(3): 396-398.
- [15] Kolodynska D. Application of strongly basic anion exchangers for removal of heavy metal ions in the presence of green chelating agent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(3):994-1007.
- [16] 卢国斌, 李达, 吴宪, 等. 东荣二矿煤层注水工艺优化及应用[J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(8): 797-803.
LU Guobin, LI Da, WU Xian, et al. Coal seam water injection process optimization and application in Dongrong 2 mine[J]. *Journal of Liaoning Technical University(Natural Science)*, 2016, 35(8): 797-803.(in Chinese)
- [17] 孙礼奇. IDS 对重金属污染土壤淋洗修复研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2016.
SUN Liqi. The washing remediation of the contaminated soil by heavy metals with IDS [D]. Shenyang: Shenyang University, 2016.(in Chinese)

(编辑 罗 敏)