



开滦难选煤泥的煤质特性及其浮选工艺探究

胡忠波¹, 任祥军¹, 戴昭斌¹, 王市委²

(1. 安徽省煤炭科学研究院, 安徽 合肥 230001;

2. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 本开滦地区的炼焦煤泥属于典型的难浮煤泥, 长期以来, 煤泥的浮选精煤可燃体回收率较低, 浮选尾煤灰分也偏低, 导致大量高品质稀缺资源的流失。本文通过对该难选煤泥进行一定的物性分析, 采用磨矿手段进行矿物解离, 探究磨矿工艺对煤泥浮选效果的影响, 寻求释放稀缺资源、提高浮选精煤回收率的新途径。通过红外、衍射、扫描电镜等一系列现代分析测试手段分析发现: 该浮选煤泥变质程度不深, 煤中主要赋存有高岭石和石英等矿物杂质; 颗粒呈碎散状分布, 表面及裂隙中赋存有大量微细粘土类矿物质, 其较高的比表面能易与煤形成竞争性吸附, 导致煤泥难选。结合小筛分、小浮沉等基础试验分析发现: 该煤泥中间密度级含量较高, 煤与矿物杂质多以连生体形式出现; 当预制精煤灰分为12%时, 该煤泥属中等可浮。通过对浮选的中煤进行磨矿再浮选, 其精煤可燃体回收率达到77.85%, 灰分为12.50%。较原煤磨矿浮选的回收率提高了5.13%, 较原煤直接浮选的回收率提高了8.23%, 对提高资源利用率的效果显著。

关键词: 难选煤泥; 磨矿解离; 浮选; 可燃体回收率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.02.018

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 02-0081-05

焦煤和肥煤是我国的稀缺资源, 长期以来, 由于其可选性普遍较差, 精煤可燃体回收率较低, 造成了大量宝贵资源的流失^[1]。开滦地区的焦肥煤泥是典型的难选炼焦煤泥, 其浮选精煤产率较低, 精煤灰分偏高的问题一直困扰着企业生产部门, 而浮选尾煤的灰分一直处于较低水平。本文通过对其进行煤质特性、矿物组成等分析, 以探究适宜的磨矿分选工艺。

1 煤质特性分析

以开滦地区某矿选煤厂的浮选煤泥为研究对象, 对其进行矿物组成、粒度组成及可浮性等特性分析。

1.1 X-衍射分析

煤泥的X衍射测试结果表明, 该煤泥的主要矿物成分是高岭石, 其次是石英, 兼含有少量的

伊利石、黄铁矿等其他矿物。高岭石属于粘土类矿物质, 常以微米计的微晶及隐晶态出现, 呈白色或米色的土块状, 易被粉碎成细粒粉末^[2]。正是由于高岭石易泥化等因素的存在导致了该煤泥的浮选精煤灰分偏高, 细泥夹带现象严重, 难以通过浮选进行有效地分选。

1.2 红外光谱分析

运用红外光谱对煤泥进行分析, 根据在不同波长范围内产生的吸收峰的不同, 可以大致了解该煤泥的一些化学结构特征及其变质程度。利用傅立叶变换红外光谱仪对煤样进行测试, 测试结果表明, 吸收峰最大值在 3400 cm^{-1} 处, 该处主要是酚羟基(-OH)和胺基。这些基团是氢键化的, 可以反映煤中的(OH)氢氧基团。一般说来, 这些基团的含

收稿日期: 2016-08-04; 改回日期: 2016-09-04

作者简介: 胡忠波(1986-), 男, 助理研究员, 主要从事洁净煤技术和煤质检测工作。

量越多,也就说明煤的变质程度不深。从图中可以看出,煤样在 3400 cm^{-1} 附近处的吸收峰面积较大,说明该煤泥变质程度不深。 $2920 \sim 2840\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为甲基 ($-\text{CH}_3$) 及亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的反对称和对称伸缩振动,从图中可知该煤泥中甲基含量很少。 1610 cm^{-1} 处为氢键合的羰基,主要为具有 $-\text{O}-$ 取代的芳烃 $\text{C}=\text{C}$ 构成。 $1040\text{ cm}^{-1} \sim 910\text{ cm}^{-1}$ 左右处为高岭石等矿物,从图中可以看出该处的吸收峰较强,说明煤泥中含有较多的粘土等矿物杂质。 540 cm^{-1} 处、 470 cm^{-1} 处,以及 420 cm^{-1} 处分别为芳香双硫醚 ($-\text{S}-\text{S}-$)、 $-\text{SH}$ 和 FeS_2 ,说明该煤泥中含硫较多,同时含有少量的硫化亚铁等矿物质。

1.3 电镜分析

为了进一步了解高岭石等粘土杂质对煤泥浮选的影响,探究煤中有用矿物与细泥杂质的赋存状态。

利用扫描电镜可以看到煤表面概貌不平整,孔隙呈点状、环状和不规则片状。煤的表面存在大量的细颗粒,其中很大一部分是成灰矿物质,少部分是微细粒级的煤粘附在大块煤表面,细泥分散在煤的表面和孔隙中,造成精煤灰分偏高。

这些粘附在煤表面的细泥,由于和煤夹带在一起,影响了煤的表面能,阻碍了煤对浮选药剂

的吸附。同时,细泥具有高的比表面积,也会吸收浮选药剂,与煤形成竞争性吸附,这也是造成煤泥难选的原因之一^[3]。

从扫描电镜照片中可以看出,煤粒表面并不平整,附着大量的粘土等杂质,呈点状、环状和不规则的片状。并可观察到裂隙呈狭长型,内部嵌布有其他矿物质,经能谱分析为异质细泥,正是由于有大量粘土矿物的存在,使得煤泥难以通过浮选达到有效地分选,同时它们具有较高的比表面积,易与煤形成竞争性吸附,进一步加大了浮选精煤降灰的难度,因此,有必要对该煤泥进行磨矿处理,使煤与矿物质之间达到较为充分的解离,在浮选过程中再辅以降灰的措施,以达到提高精煤回收率的要求。

1.4 密度分析

尽管煤泥浮选理论基础是煤与矸石表面存在着物理化学性质的差异,但是煤的密度与矿物质含量几乎成正比例关系,密度越高,矿物质含量就越多,可以认为可浮性与煤的密度是一种正相关关系。根据《中华人民共和国煤炭行业标准煤浮沉试验方法》对入浮的煤泥进行小浮沉试验。重液分别采用四氯化碳、苯和三溴甲烷配制,离心机转速为 3000 r/min 。试验结果见表 1。

表 1 密度分析结果
Table 1 Results of density analysis

密度级 $/(g \cdot cm^{-3})$	产率 /%	灰分 /%	浮物累积		沉物累积		$\delta \pm 0.1$ 含量	
			产率 /%	灰分 /%	产率 /%	灰分 /%	密度级 $/(g \cdot cm^{-3})$	产率 /%
-1.3	7.17	4.20	7.17	4.20	100.00	24.64	1.30	29.18
1.3-1.4	22.01	9.12	29.18	7.91	92.83	26.22	1.40	48.97
1.4-1.5	26.96	17.15	56.15	12.35	70.82	31.53	1.50	50.68
1.5-1.6	23.72	24.52	79.87	15.96	43.86	40.38	1.60	28.16
1.6-1.7	4.44	31.99	84.30	16.81	20.14	59.05	1.70	7.34
1.7-1.8	2.90	40.46	87.20	17.59	15.70	66.70	1.80	4.18
1.8-2.0	2.56	51.96	89.76	18.57	12.80	72.65	1.90	2.56
+2.0	10.24	77.82	100.00	24.64	10.24	77.82		
合计	100.00	24.64						

从表1可以看出,该煤泥-1.3 g/cm³密度级,+1.8 g/cm³密度级含量较低,中间密度级含量较高,造成了分选的效果很差;-1.3 g/cm³密度级灰分较低,为4.20%,中间密度级灰分偏高,如1.5~1.6 g/cm³密度级灰分达到25%左右,说明其可燃体与非可燃体之间呈交错状态;煤-矿物质复合体颗粒多集中于中间密度级(1.45~1.8) g/cm³,因此中间密度级含量越高,煤的实际可浮性越差^[4]。1.8~2.0 g/cm³的密度级灰分相对偏低,说明煤与矸石有一定的混杂,分选中难以得到灰分较高的尾煤。

1.5 粒度分析

煤样按照《中华人民共和国煤炭行业标准煤粉筛分试验方法》(MT 58-93)的规定,分别采用0.5 mm、0.25 mm、0.125 mm、0.074 mm和0.045 mm的标准套筛进行筛分试验。试验结果见表2。

表2 粒度筛分结果
Table 2 Results of sizing data table

粒径/mm	产率/%	灰分/%	筛上累计		筛下累计	
			产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%
+0.5	3.21	15.31	3.21	15.31	100.00	21.00
-0.5+0.25	15.73	16.66	18.94	16.43	96.79	21.19
-0.25+0.125	24.75	17.05	43.69	16.78	81.06	22.07
-0.125+0.074	16.53	19.47	60.22	17.52	56.31	24.28
-0.074+0.045	34.27	26.06	94.49	20.62	39.78	26.27
-0.045	5.51	27.58	100.00	21.00	5.51	27.58
合计	100.00	21.00	—	—	—	—

从表2可以看出,该入浮煤泥中+0.5 mm粒级的产率较少,灰分也较低。-0.5+0.25 mm粒级的产率及灰分都有所增加,较适宜浮选的-0.25+0.074 mm中间粒级的产率较多,达到41.28%,灰分有所增加,这一粒度级的煤泥在浮选过程中分选选择性较好,分选速度也比较快、稳定性较强^[5],灰分低于煤泥总体的灰分,说明这部分物料在浮选过程中分选效率最高,也可以通过磨矿作用对这部分物料稍作处理,以提高其精煤可燃体回收率。煤泥中-0.074 mm细粒级含量达39.78%,而灰分却明显增高,细粒级在浮选中的选择性比较

差,当灰分含量较高时,易污染精煤形成机械夹带,因此,在后续的处理中主要针对细粒级煤泥进行处理,通过磨矿解离作用使煤与矿物杂质分离,以提高浮选过程中的精煤产率。

同时还可以看出,随着粒度级的减小,煤泥的灰分逐渐增加,其中细粒级煤泥灰分增加明显,可以说明,煤中矿物杂质主要是粘土类矿物较煤易碎,可磨性也较好,在筛分破碎过程中主要分布于粒度较小的物料当中。

为了进一步探索原煤中细粒级煤泥的粒度组成,对-0.074 mm的煤泥进行旋流粒度分析。使用的设备是北京矿业研究总院研制的BXF型旋流粒度分析仪,其工作原理是利用6个串联的高度依次降低的旋流器运行时提供的离心沉降进行微细粒物料的分级。水析分级之前,先预制成小于100 mL的矿浆,待系统运行稳定后加入到给料罐中,打开给料阀门后煤泥就会随着水流的带动进入到旋流器中依次进行分级。设备运行时水析流量为11.7 L/min,水析时间30 min。旋流水析试验结果见表3。

表3 煤泥-0.074 mm旋流粒度分析试验结果
Table3 Results of -0.074mm grading with cyclone partical size analyzer

粒径/mm	产率/%	灰分/%	筛上累计		筛下累计	
			灰分/%	产率/%	灰分/%	产率/%
-0.074+0.030	5.88	62.63	5.88	62.63	100.00	26.52
-0.030+0.020	9.08	31.50	14.96	43.74	94.12	24.27
-0.020+0.010	20.00	18.08	34.96	29.06	85.04	23.49
-0.010	65.04	25.16	100.00	26.52	65.04	25.16
合计	100.00	26.52	—	—	—	—

从表3可知,物料多富集在0.010 mm以下,同时这个粒度级的灰分也比较高,说明细粒物料容易泥化,会增加浮选的难度。在-0.074+0.010 mm的粒级中,煤粒随着粒级的减小其产率不断增加,同时灰分不断降低。由此可见,矿物质多嵌布在较粗的颗粒中,未达到有效地解离,因此,为了进一步提高这一部分粒级颗粒浮选的选择性,有必要对它们进行较为充分的解离,以使煤与矿物杂质实现分离,同时为避免因磨矿作用使矿物颗

粒之间“粒间效应”的增强,在后续的浮选过程中还应考虑其工艺和操作条件的影响^[6]。

2 浮选工艺探析

该煤泥的中间密度级的含量较多,煤粒表面大量粘附有异质细泥矿物的存在,其中多嵌布在 -0.074 mm 粒级中较粗的颗粒中。因此,有必要对该煤泥进行适度的解离,并探究合适的浮选工艺,增加精煤的回收率,以节约能源资源。

2.1 磨矿时间对矿物解离的影响

试验设备是XMB-68型 $160\text{ mm}\times 200\text{ mm}$ 球/棒磨机,主要参数:筒体(直径 $\times$ 长度) $160\text{ mm}\times 200\text{ mm}$,容积 4.02 L ,磨矿量 $300\sim 800\text{ g}$,筒体转速 120 r/min ,电动机功率 0.25 kW 。

由于在诸多的影响磨矿解离的因素中,磨矿时间是最为显著的影响因素之一^[7],因此,本文针对不同磨矿时间对解离的影响进行探索试验。试验条件为入料量 500 g ,磨机转速 120 r/min ,介质充填率 20% ,矿浆浓度为 40% ,分别考察不同时间对矿物解离的影响。试验结果见图1、2。

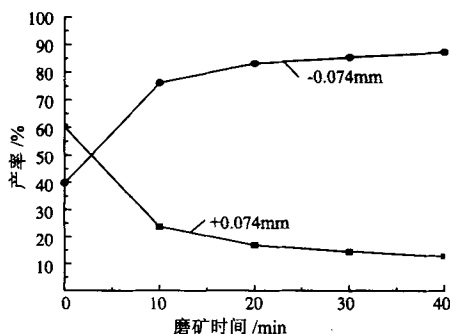


图1 磨矿时间与物料产率关系

Fig. 1 Relationship between grinding time and material yield

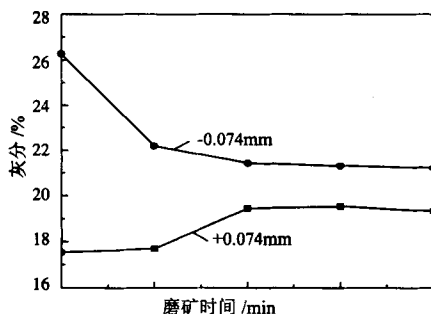


图2 磨矿时间与物料灰分的关系

Fig. 2 Relationship between grinding time and material ash

从图1可以看出,在前 10 min 磨矿的斜率最大,也就是说在这个阶段磨矿的效率最高,物料经磨矿后,粒度迅速减小,随着时间的延长,粒度减小的趋势逐渐减弱,直至趋于一稳定值。在 $10\sim 20\text{ min}$ 时,物料粒度减小的趋势逐渐变缓,从 20 min 到 40 min 区间内, -0.074 mm 的产率增加很少,物料粒度减小的幅度明显放缓,可以认为,随着磨矿时间的继续延长,物料细度也难以有较大增加。

图2可知,经过磨矿作用以后,细粒级物料的灰分逐渐降低,在 $0\sim 10\text{ min}$ 内降低明显,在 $10\sim 20\text{ min}$ 内,灰分进一步降低,可能是由于上一粒度级物料中的少数矿物杂质未解离而没有混入到这一粒级的物料中,磨矿时间超过 20 min 后,灰分减小的不明显,可以认为此时矿物之间的解离已经趋于稳定了。

2.2 原煤一次粗选工艺

浮选试验在 1.5 LXFD 型单槽式浮选机(叶轮直径 60 mm ,转速 1590 r/min ,充气量 $0.25\text{ m}^3/\text{min}$)中进行,捕收剂为煤油,起泡剂为仲辛醇,浮矿浆浓度为 90 g/L 。根据选煤标准使用手册中的“单元浮选试验”的研究方法进行试验。浮选流程见图3,试验结果见表4。

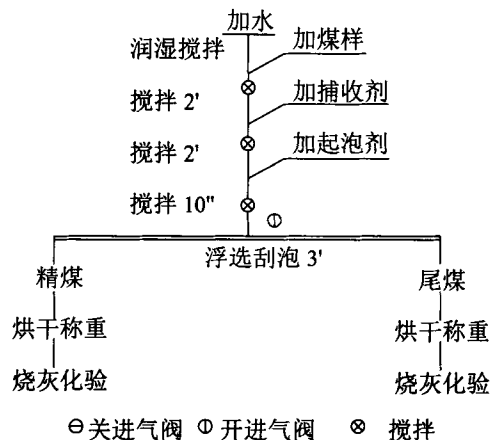


图3 浮选试验流程

Fig. 3 The experiment process of flotation

表4 原煤粗选试验结果

Table 4 Test results of coal roughing flotation

药剂用量/(g·t ⁻¹)	精煤	尾煤	计算原煤灰分/%	精煤可燃体回收率/%
	产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%
煤油				
仲辛醇				
200	100	55.34	12.27	44.66
250	125	62.85	12.39	37.15
300	100	60.26	12.57	39.74
			34.01	21.09

原煤浮选的矿浆浓度以选煤厂入浮煤泥的矿浆浓度为参考依据,定为90 g/L。从以上数据可以看出,可燃体回收率最高为69.62%,此时灰分为12.39%,达到生产工艺的要求。

2.3 原煤一次磨矿工艺

原煤一次磨矿浮选的矿浆浓度为60 g/L,煤油310 g/t,仲辛醇124 g/t。按照图3试验流程进行浮选,所得精煤可燃体回收率最高为72.72%,灰分为12.52%。

2.4 粗选精煤再磨工艺

采取粗扫选工艺一段加药量为煤油186 g/t、仲辛醇93 g/t,二段加药量为柴油310 g/t、仲辛醇124 g/t,对浮选中煤进行选取。所得精煤产率为41.71%,灰分为12.34%;中煤产率37.68%,灰分16.06%;尾煤产率20.61%,灰分50.45%。计算浮选原煤灰分为21.60%,精煤可燃体回收率为53.13%。

将浮选中煤经过磨矿处理后按照图8试验流程进行浮选,所得的精煤产率进行叠加计算出总的精煤产率为69.80%,可燃体回收率为77.85%,精煤灰分为12.50%。

粗选精煤再磨工艺流程所得浮选精煤的产率为69.80%,精煤可燃体回收率为77.85%,较原煤直接浮选的精煤可燃体回收率提高8.23%,较原煤直接磨矿浮选时的精煤可燃体回收率提高5.13%,节约资源利用的效果显著。

3 结 论

(1) 煤质特性及矿物成分等分析表明,开滦地区的细粒煤泥是典型的高灰难选煤。该煤泥细粒级物料含量较高,且存在泥化现象;主要矿物质成分为高岭石,此外还含有伊利石、石英、黄铁矿、方解石、白云石、长石等矿物。

(2) 原煤磨矿时间探索试验中,物料的粒度在前10 min内急剧减小,当磨矿时间超过30 min

后,矿物的粒度将很难再被磨细,通过浮沉试验也发现矿物解离的程度随时间的增加而增加,但增加的趋势逐渐减小。筛分粒度灰分化验表明,+0.074 mm物料的灰分随磨矿时间的增加而增加,而-0.074 mm物料灰分则相反,这主要是由于不同矿物之间解离特性的不同造成的。

(3) 中煤磨矿浮选的精煤可燃体回收率较原煤磨矿浮选的可燃体回收率提高5.13%,较原煤直接浮选的可燃体回收率提高8.23%,节约资源的效果明显。

通过对浮选中煤进行磨矿不仅能提高总的精煤可燃体回收率,减少资源流失,同时也能够增加企业的经济效益。因此,对于提高对资源的有效利用率,减少有用资源的流失具有非常重要的战略意义和价值。

参考文献:

- [1] Zhenghe Xu et al. Electro kinetic study of clay interactions with coal in flotation[J]. Int. J. Miner. Process, 2003 (68): 183-196.
- [2] 郭丽琼. 中国主要炼焦煤矿区的储量、产量和利用[J]. 煤质技术, 2007 (3): 20-23.
- [3] 侯彤, 陶秀祥, 吕则鹏, 等. 高灰难选细粒煤泥降灰技术进展[J]. 洁净煤技术, 2008, 14 (5): 18-20.
- [4] 王怀法, 湛含辉, 杨润全. 高灰极难选煤泥的絮凝浮选试验研究[J]. 选煤技术, 2001 (1): 17-19.
- [5] 邹纲明, 申峻, 王志忠. 煤岩显微组分分离分析技术的研究进展[J]. 煤炭转化, 1999 (22): 2-4.
- [6] 康文泽, 郭德. 粒度组成对煤泥浮选效果的影响[J]. 中国矿业, 1999, 8 (1): 65-68.
- [7] Tao Xiu-xiang, Cao Yi-jun, Liu Jing, et al. Studies on characteristics and flotation of a hard-to-float high-ash fine coal[A]. The 6th International Conference on Mining Science Technology, 2009. 799-806.
- [8] 肖庆飞, 段希祥. 磨矿过程中应注意的问题分析及对策研讨[J]. 矿产综合利用, 2006 (4): 30-33.

(下转 51 页)

Study on Double-reverse Flotation of a Low-grade Phosphate Ore in Yunnan

Zhu Pengcheng, Liu Jianglin, Peng Cao

(Yunnan Chemical Research Institute, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: In this paper, we studied the chemical composition, element distribution, mineral composition, dissociation degree and symbiosis of a low-grade phosphate rock in Yunnan by mineral liberation analyser (MLA). And the best grinding fineness was determined by measuring the degree of dissociation of minerals under different grinding size. Based on the characteristic of this ore with low phosphorus-high silicon and magnesium, we used the mixed acid as inhibitor, HYY-2 as collector for magnesium removal and H2-Z as de-silicon collector in the double-reverse flotation process. The results from closed-circuit test in the double-reverse flotation process show that when adopted “one roughing-one cleaning-one scavenging” reverse flotation technique to demagnesium, and “one roughing- one scavenging” reverse flotation technique to de-silicon, a product of P_2O_5 with a grade of 29.66% and a recovery rate of 75.96% was obtained, in which the impurity content of MgO is only 0.83%. Finally, we achieved the goal of comprehensive utilization of low-grade phosphate rock.

Keywords: Low-grade phosphate ore; Process mineralogy; Double-reverse flotation

////////////////////////////////////
(上接 85 页)

Discussion of Coal Quality Characteristics and Flotation Technology of Refractory Kailuan Coal Slime

Hu Zhongbo¹, Ren Xiangjun¹, Dai Zhaobin¹, Wang Shiwei²

(1. Anhui Coal Science Research Institute, Hefei, Anhui, China;

2. School of chemical engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: Kailuan coking coal mud area is a typically difficult floated slime. Over years, the recovery of combustible ash flotation is slightly loco and so is the ash content in tailing coal flotation, which results in high quality scarce resources run off. In this paper, through the physical property analysis of the selected slime, the mineral liberation method is used to explore the effect of the grinding process on the flotation of coal slime. Seek new ways of releasing scarce resources and improving the recovery of coal flotation concentrate. By a series of modern analytical methods, such as IR, diffraction and scanning electron microscopy, the study gets some discoveries as follows: the metamorphism of the flotation slurry is not deep and the main content in coal are mineral impurities like kadenite and quartz; coal particles take on a scattering distribution and there are a great deal of fine clay minerals on particles' surface and fractures, among which higher surface is liable to competitive adsorption with coal, which can lead to refractory slurry. Combining those basic tests like screening and drifting and so on, the study gets that: the density of the middle part is higher; Coal and mineral impurities are usually in the form of intergrowth. When prefabricated fine ash gets to 12%, the coal slurry is categorized into medium floating. Test results show that the combustible recovery rate of middings coal grinding flotation was 77.85%, ash 12.50%. Compared with the raw coal grinding flotation, the recovery rate was increased by 5.13%, Compared with the direct flotation of raw coal, the recovery rate was increased by 8.23%, which is efficient to improve the resource utilization.

Keywords: Refractory slurry ; Grinding dissociation ; Flotation ; Recovery rate of fuel