

风化煤反浮选可行性试验

张继龙^{1,2}, 郭明明³, 郭丽敏¹

(1. 太原理工大学 矿业工程学院矿产资源综合利用研究所, 山西 太原 030024; 2. 太原纽普瑞科技有限公司, 山西 太原 030024; 3. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 针对风化煤中矿物质含量大的特点, 本文采用等离子体灰化、XRD、SEM、TEM 等手段对新疆风化煤进行了表征分析。结果表明: 新疆风化煤中含有高岭石、石英及烧石膏(半水石膏)三种矿物质, 他们赋存在煤表面, 相互连生, 形成连生体, 最终导致煤的疏水性变差, 可浮性变弱。酸处理后煤样、高岭石、石英和烧石膏人工配样反浮选试验结果表明, 人工配样精煤灰分(17.38%)明显小于风化煤精煤灰分(21.79%)。

关键词: 风化煤; 矿物质; 疏水性; 反浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.013

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 05-0061-06

风化煤是指露于地表或埋藏于浅部的, 该经风化作用后化学和物理性质^[1-2]都发生了明显变化的煤层。风化煤一般质地较软, 易捻碎, 碎后呈黑褐色。经氧化风化后, 煤层中生成大量的腐植酸。腐植酸广泛应用于农、牧、林、石油、化工、建材、医药卫生和环保等领域。目前, 风化煤中腐植酸的提取方法有很多, 主要是碱抽提剂法^[3-4], 由于其方法条件要求苛刻, 所以先用浮选法来去除其中的矿物质, 继而提取腐植酸比较合理^[5]。

浮选是根据煤粒和矿物质颗粒表面物理化学性质的不同来提纯煤的有效方法。目前, 学者们大都致力于研究如何提高精煤浮选效率以及煤的矿物质性质。文献^[6]指出若想提高精煤回收率, 降低精煤灰分, 氧化程度不同的煤样所需的最佳磨矿时间应该不同。文献^[7]通过超声波预处理, 减小了煤泥粒径, 促进了煤与矸石的解离, 同时使煤泥的疏水性变强, 提高了浮选指标。对灰分低的粗煤泥, 通过加入 pH 值=9 的盐水使粘土矿物形成稳定的粘土团粒, 可提高精煤回收率和降低精煤灰分^[8]。对神东低阶煤浮选前后表面性质的表征, 发现原煤表面凹陷, 精煤表面平整, 尾

煤表面附着片状或层状矿物^[9]。对神府煤中显微组分的表面性质研究结果表明^[10], 惰性物质组分表面疏水性较好。研究结果还表明^[11], 难浮煤泥表面嵌布有大量的高岭土, 通过强力搅拌可以脱离部分细泥, 从而提高浮选效率。然而对矿物质对浮选影响研究甚少, 故本文对矿物质对煤浮选的影响做深入研究。

1 试验

1.1 试验原料

原煤: 采用 8411 型电动振动筛对新疆风化煤进行筛分, 得到 37 ~ 74 μm 的煤样用作以下试验。煤的工业分析和元素分析结果见表 1。

表 1 煤样工业分析和元素分析结果 /%

Table 1 Industrial analysis and elemental analysis results of coal samples

M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	Cd	Hd	Od	Nd	St _d
10.78	21.62	30.67	36.93	51.52	2.50	20.07	1.06	0.50

其他原料: 高岭石、石英砂、烧石膏(自制)、盐酸(纯度 36% ~ 38%)、氢氟酸(纯度 40%)、煤油、仲辛醇(纯度 98%)、丙撑基双十二烷基二甲基溴化铵(纯度 50%)。

收稿日期: 2018-06-22; 改回日期: 2018-07-19

作者简介: 张继龙(1978-), 男, 博士, 讲师, 主要从事浮选理论与技术研究。

从表 1 可以看出, 风化煤煤样的空气干燥基水分、挥发分都较高, 而固定碳含量较低, 说明煤样的煤化程度较低。从煤样灰分含量及煤样 O/C 和 H/C 原子比较高, 说明该煤样风化程度较高, 可浮性差。

1.2 试验设备

试验中采用等离子体灰化仪、XRD 衍射仪、扫描电镜、透射电子显微镜、C80 量热计和浮选机。

1.3 试验设计

1.3.1 表征手段

由于等离子体低温灰化法 (LTA) 可以在 $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 下获得未发生明显变化的矿物质^[12], 所以本试验采用产自日本 Yanaco 公司的 LTA-154 型等离子体灰化仪对新疆风化煤处理, 以便测定煤中矿物质^[13]。

采用 XRD 衍射仪对风化煤、低温灰化后的矿物质、高岭石、石英砂和烧石膏进行测定, 操作条件为: CuK α 靶, Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描范围为 $10 \sim 85^{\circ}$, 扫描速度 $8^{\circ}/\text{min}$, X 光波长 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 步长为 0.02° 。

采用扫描电镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 表征风化煤、高岭石、石英砂、烧石膏和酸处理后的煤样, 观测其样貌特征。

采用 C80 量热计对风化煤、低温灰化后的矿物质、高岭石、石英砂和烧石膏测定其润湿热大小, 并判断亲疏水性。采用膜混合池, 每次试验用量为 0.2 g, 设定炉温为 31°C , 恒温时间设为 2 h, 数据收集时间设为 3 h。

1.3.2 酸处理煤样

用盐酸-氢氟酸处理风化煤^[14], 除去煤中

大部分矿物质, 以得到无矿物质的煤样, 用于人工配制类似于风化煤成分的人工配样, 以进行对比浮选试验。酸处理试验方法参照 GB/T 7560-2001^[15]。

1.3.3 浮选试验

试验所用浮选机为 XFD-1.5 L 浮选机, 叶轮转速为 1800 r/min, 充气量为 $0.25 \text{ m}^3/\text{min}$ 。本次试验分为单矿物 (高岭石、石英和烧石膏) 浮选试验; 风化煤和人工配样煤浮选试验。

对风化煤和人工配样进行了正浮选试验 (煤进入泡沫品中) 和反浮选试验 (矿物质进入泡沫产品中)。在正浮选试验中采用煤油作捕收剂, 仲辛醇作起泡剂。在反浮选中采用 Gemini 新型双季铵盐作捕收剂^[18]。

2 结果与讨论

2.1 煤中矿物质组成分析

新疆风化煤经过等离子体低温灰化处理后, 剩下煤经 XRD 测定可知其中的矿物质种类以及相对含量。

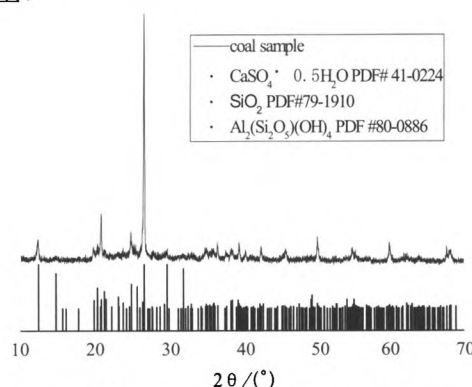


图 1 煤样等离子体低温灰化产物的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of low-temperature ashing products of plasma in coal samples

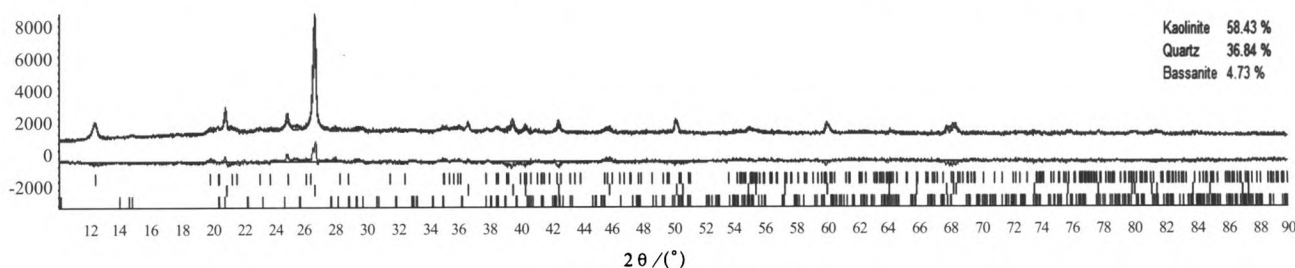


图 2 煤中矿物质含量分析

Fig. 2 Analysis of mineral content in the coal

图1和图2分别为煤样等离子体低温灰化产物XRD图和其中矿物质相对含量分布图。由图可知,新疆风化煤中含有高岭石、石英和烧石膏三种矿物质,他们的相对含量分别为58.43%、36.84%和4.73%。在该煤样中含量最高的是粘土类矿物高岭石,其次为氧化物类,最后是硫酸盐类。这就说明在该煤样中粘土矿物为主要组成矿物。

2.2 煤及其矿物质的SEM分析

高岭石在扫描电子显微镜下,呈六方片状,也有菱形片状(见图3A)。与巴西高岭石^[19]一样,由于其晶体颗粒呈面-面接触或点-面接触结构,这种微观结构在水和外力的作用,易使颗粒间的胶结连结破坏,颗粒间产生错动^[20],所以在煤的浮选宏观过程中,高岭石会导致矿浆泥化,严重影响浮选效果。

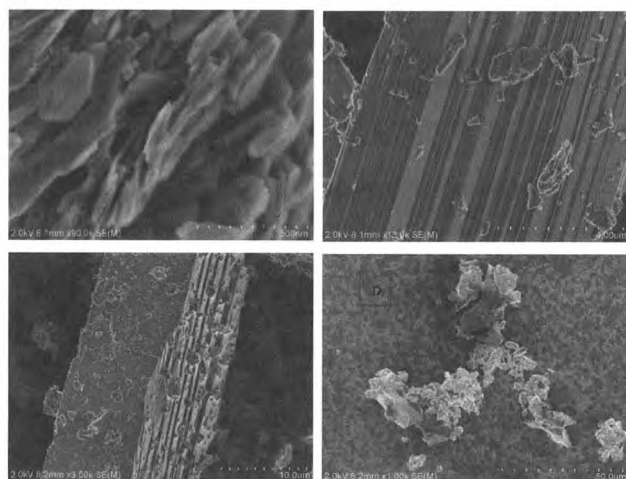


图3 A、高岭石 B、石英 C、烧石膏 D、风化煤的扫描电镜
Fig.3 SEM photomicrograph of (A) kaolinite, (B) quartz, (C) bassanite and (D) weathered coal

石英断口呈壳状或参差状。其晶体呈六方柱状,柱面具横纹(见图3B)。由于正浮选过程中石英类矿物本身不可浮,所以如果这类矿物与煤完全解离,对浮选效果不会产生影响,但是如其与煤形成连生体,将会影响煤泥的浮选效果。见图3(D)所示,煤样表面不平整,孔隙呈环状、点状、条状及不规则片状等;裂隙呈狭长状,宽度较小,其中富集了异质煤泥。这些煤泥粘附在煤表面,因其表面能高,与煤形成了竞争性吸附,影响了原煤的浮选效果,使其难选^[21]。

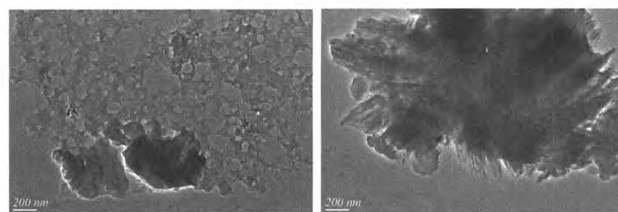


图4 (A) 风化煤、(B) 酸处理煤样的透射电子显微镜
Fig. 4 TEM images of (A) weathered coal, (B) acid treatment of coal

2.3 煤的TEM分析

煤表面附着嵌布着呈六方片状的高岭石颗粒、呈六方柱状的石英和烧石膏(见图4A),它们之间相互粘结,形成连生体,由于解离不彻底,所以影响浮选效果。当用盐酸-氢氟酸混酸法处理了风化煤后(见图4B)所示,大部分的矿物质被酸化除去,所以在煤表面出现了很多空隙。通过这种处理,获取纯煤样,以便制备人工配样。

2.4 煤及其矿物质的亲疏水性分析

润湿热是固液表面润湿过程中释放的能量,反映的是液体和固体的作用程度^[22]。润湿热越小,说明两者的作用程度越小。由于润湿热和接触角成反比,所以煤与水的润湿热越大,则其接触角越小,亲水性越大。由图5可知,风化煤、酸处理煤的润湿热分别为-32.2537 J/g和-11.362 J/g。酸处理煤与水作用后放出的热量明显低于风化煤与水作用放出的热量,这就说明煤样经过酸处理后,亲水性变小。反过来说明矿物质使煤的亲水性增大,疏水性减小。烧石膏、高岭石和石英砂的润湿热分别为-115.684 J/g、-4.37 J/g和-0.673 J/g。烧石膏的润湿热最大,亲水性最强;高岭石和石英砂的润湿热较小,原因可能是由于润湿热依赖于比表面、固体和液体的化学性质及孔隙度^[23]。

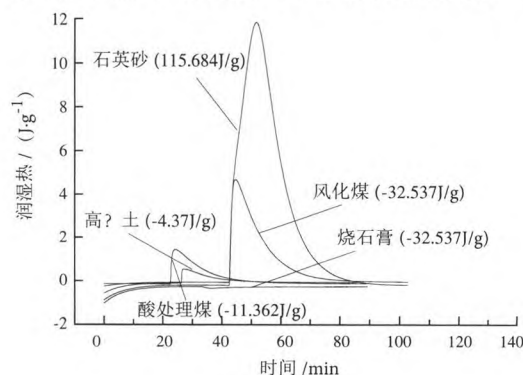


图5 润湿热
Fig.5 Wetting of Heat

2.5 可浮性研究

Gemini 表面活性剂是一种新型高效表面活性剂,其分子结构上同时含有两个亲水基团、两个疏水基团以及一个联接基团;两个相同或几乎相同的双亲结构,有联接基团通过化学键连接在一起^[24]。由于其独特的分子(离子)结构,所以可以起到大大降低水溶液表面张力的效果。双十二烷基二甲基溴化铵是一种新型 Gemini 季铵盐阳离子表面活性剂。Wu 等^[25]研究发现,季铵盐型阳离子 Gemini 表面活性剂可在庚烷/水界面形成单层膜,具有较高的表面活性,良好的润湿能力、起泡和泡沫稳定性。将其用于本次浮选试验,作为捕收剂,会有较好的浮选效果。

2.5.1 单矿物浮选试验

试验分两组,一组不加捕收剂,作为空白浮选试验;另一组加双十二烷基二甲基溴化铵作捕收剂,进行浮选试验,观察二者浮选效果。

浮选现象表明,加入捕收剂后会有大量的高岭石进入泡沫层,成为浮物。这说明该 Gemini 新型捕收剂可以使亲水性强的的高岭石变得疏水,附着于泡沫上,试验结果表 2。

表 2 矿物浮选试验结果
Table 2 The results of mineral flotation

矿物名称	高岭石		石英砂		烧石膏	
捕收剂 用量/(mol·g ⁻¹)	0	2	0	2	0	2
矿物 用量/(g·L ⁻¹)	5	5	5	5	5	5
浮物产 率/%	0	90.10	0	93.48	0	0
槽内产品 产率/%	100.00	9.90	100.00	6.52	100.00	100.00

从表 2 可以看出,高岭石在不加捕收剂浮选时,没有上浮物出现。而加入捕收剂后,有 90.10% 的高岭石上浮,捕收剂的使用改变了高岭石的表面性能,使之成为疏水性矿物;同高岭石一样,不加捕收剂浮选时,石英不上浮,而加入捕收剂后,有 93.48% 的石英上浮,说明捕收剂改变了石英的浮选性能;烧石膏无论加捕收剂,还是不加捕收剂,对其浮选都没有影响。

2.5.2 煤的浮选试验

通过一组常规正浮选和反浮选试验来对比浮选效果。由表 3 和图 6 可知,在常规正浮选中,采用煤油作捕收剂,仲辛醇作起泡剂,风化煤的浮物产率(即精煤产率)达到 12.11%,精煤灰分高达 24.71%;而在反浮选中,采用双十二烷基二甲基溴化铵作捕收剂,风化煤的槽内产品产率(即精煤产率)可达 68.30%,精煤灰分为 21.79%,反浮选的精煤产率明显比常规正浮选高,并且降低了灰分。为了说明解离度对浮选结果的影响,在反浮选试验中添加一组人工配制人工配样试验。其酸处理煤样、高岭石、石英和烧石膏质量比为 76.6:12.4:7.8:1。人工配样的浮选槽内产品的产率(即精煤产率)高达 81.32%,而灰分仅为 17.38%,这就说明 37~74 μm 的风化煤没有完全解离,高岭石、石英和烧石膏这三种矿物质还有部分,嵌布在煤粒表面上,与之形成连成体,影响煤的浮选效果。

表 3 煤浮选试验结果
Table 3 Results of coal flotation

药剂 种类	煤油 + 仲辛醇	Gemini 捕收 剂(反浮选)	Gemini 捕收 剂(反浮选)
煤用量/(g·L ⁻¹)	(风化煤)	(风化煤) 5	人工配样 5
泡沫产率/%	12.11	31.70	18.68
槽内产品产率/%	87.89	68.30	81.32

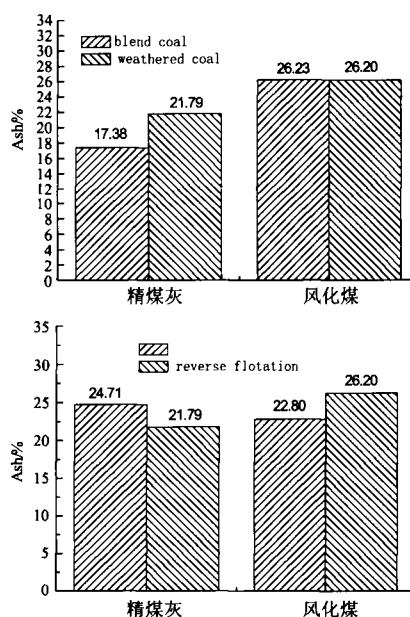


图 6 灰分比较

Fig. 6 Comparison of ash content

3 结 论

(1) 新疆风化煤中含有高岭石、石英和烧石膏三种矿物质。这三种矿物质嵌布在煤粒表面，与煤形成连生体，影响煤的浮选。

(2) 在常规正浮选中，采用煤油作捕收剂，仲辛醇作起泡剂，风化煤的浮物产率（即精煤产率）达到 12.11%，精煤灰分高达 24.71%；而在反浮选中，采用双十二烷基二甲基溴化铵作捕收剂，风化煤的槽内产品产率（即精煤产率）可达 68.30%，精煤灰分为 21.79%。与常规正浮选相比，反浮选对新疆风化煤的浮选效果更好。通过人工配样与风化煤的浮选结果对比，得出 37 ~ 74 μm 的风化煤中的矿物质没有完全解离，它们与煤形成连生体，影响煤的浮选。

参考文献：

[1] Xia Wencheng, Yang Jianguo. Changes in surface properties of anthracite coal before and after inside/outside weathering processes[J]. Applied Surface Science, 2014, 313:320-324.
[2] 刘东娜, 周安朝, 常泽光. 大同煤田 8 号原煤及风化煤中常量元素和稀土元素地球化学特征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(2): 423-430
[3] Peuravuori J, Simpson A J, Lam B, et al. Structural features of lignite humic acid in light of NMR and thermal degradation experiments[J]. Journal of Molecular Structure, 2007, 8(2-3): 131-142.
[4] Dong Lianhua, Yuan Quan, Yuan Hongli. Changes of chemical properties of humic acids from crude and fungal transformed lignite[J]. Fuel, 2006, 85(17-18): 2402-2407.
[5] 彭素琴, 张继龙, 王之春, 等. 泡沫浮选对风化煤腐植酸含量影响初探[J]. 中国煤炭, 2013, 39(4): 74-77.
[6] 夏文成, 杨建国, 朱宾, 等. 磨矿对氧化煤浮选效果的影响[J]. 煤炭学报, 2012, 37(12): 2088-2091.
[7] 康文泽, 荀海鑫, 李明明. 超声波预处理对稀缺难浮煤浮选的作用[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(4): 626-630.
[8] Wang Bo, Peng Yongjun. The interaction of clay minerals and saline water in coarse coal flotation[J]. Fuel, 2014, 134: 326-332.
[9] 屈进州, 陶秀祥, 唐龙飞, 等. 神东低阶煤浮选前后表面性质的表征研究[J]. 中国煤炭, 2014, 40(8): 88-92.

[10] 段旭琴, 王祖谏, 孙春宝. 神府煤显微组分表面性质研究[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(5): 631-635.
[11] 李延峰, 张晓博, 桂夏辉. 难选煤泥形貌特征及搅拌强化可浮性试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(6): 931-935.
[12] 朱明华, 胡坪. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
[13] 宋丽君. 等离子体灰化仪可用于测定煤中矿物质含量[J]. 仪器仪表与分析检测, 1994, 2: 30-32.
[14] 王美君, 付春慧等. 逐级酸处理对锡盟褐煤的结构及热解特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(8): 907-911.
[15] GB T 7560-2001, 煤中矿物质的测定方法, 中华人民共和国国家标准.
[16] Soni Jaiswal, Sunil Kumar Tripathy, P. K. Banerjee. An overview of reverse flotation process for coal[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 134: 97-110.
[17] Wencheng Xia, Jianguo Yang. Reverse Flotation of Taixi Oxidized Coal[J]. Energy & Fuels, 2013, 27: 7324-7329.
[18] Huang Zhiqiang, Zhong Hong, et al. Comparative studies on flotation of aluminosilicate minerals with Gemini cationic surfactants BDDA and EDDA[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 3055-3062
[19] Xiumei Qiu, Xinrong Lei, Aref Alshameri, et al. Comparison of the physicochemical properties and mineralogy of Chinese(Beihai) and Brazilian kaolin[J]. Ceramics International, 2014, 40: 5397-5405.
[20] 黄宏伟, 车平. 泥岩遇水软化微观机理研究[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2007, 35(7): 867-870.
[21] 赵龙梅, 冯莉, 荀远程, 等. 开滦肥煤物化特性的研究[J]. 煤炭工程, 2011(3): 73-75.
[22] 康文泽, 王慧, 孔小红等. 超声乳化煤油的浮选性能研究[J]. 煤炭学报, 2008, 33(1): 90-93.
[23] 李继山, 姚同玉, 刘卫东. 采油中的润湿热、粘附功和吸附焓变[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2005, 29(5): 72-75.
[24] 林梅钦, 丁波, 郑晓宇. 季铵盐型 Gemini 表面活性剂水溶液的表面和油-水界面特性[J]. 石油学报: 石油加工, 2011, 27(4): 618-621.
[25] 刘梅堂, 浦敏峰, 马鸿文. 阴离子 Gemini 表面活性剂在油/水界面行为的分子动力学模拟[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(6): 1319-1325.

(下转 60 页)

Experiment of Column Leaching of Primary Gold Ore by High Pressure Roller Grinding

Lin Wei

(Zijin Mining Group Company, Shanghang, Fujian, China)

Abstract: The paper focuses on the heap leaching technology in a low-grade fresh gold mine development project in Australia, and conducts the column leaching testwork for conventional crushing and HPGR crushing samples, and discusses the economics of utilizing HPGR to low-grade fresh gold heap leach project. The test results show that compared with the conventional crushing method, the crushing efficiency of the high-pressure roller mill is much higher. Under the same checkscreening with the aperture size of 12.5 mm, the yield of the -500 μm size fraction is higher by 15 percentage points. Under the same leaching conditions, the column leaching tailings of HPGR crushing samples are decreased by 0.07 g/t. In the case of 3.5 million tonnes per annum heap leach project, the gross profit per tonne of HPGR crushing option is 13.7 RMB/t higher than that of conventional crushing option.

Keywords: Fresh gold ore; High pressure grinding rolls; Agglomeration; Column leach; Leaching rate

////////////////////////////////////
(上接 65 页)

Feasibility of Reverse Flotation of Weathered Coal

Zhang Jilong^{1,2}, Guo Mingming³, Guo Li-min¹

(1.College of Mining Technology,Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi,China; 2.Taiyuan New Process Technology Co. Ltd.,Taiyuan, Shanxi, China; 3.School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai,China)

Abstract: To study the influence of minerals on the flotation in the weathered coal, a series of characterization analysis is made about Xinjiang weathered coal by using plasma ashing instrument, XRD, SEM, TEM and C80 microcalorimeter. The result shows that the weathered coal contains kaolinite, quartz and andbassanite, which adheres to coal particle surface, connects mutually and forms intergrowth. These minerals also make hydrophobicity of the weathered coal decreased and floatability weak. The results of reverse flotation tests of artificial preparation of coal sample, kaolinite, quartz and burnt gypsum after acid treatment showed that the ash content of artificial preparation of coal sample (17.38%) was significantly lower than that of weathered coal (21.79%).

Keywords: Weathered coal; Minerals; Hydrophobicity; Reverse flotation