

疏水改性聚丙烯酰胺的制备及选择性絮凝-浮选

于淙权

(山东黄金矿业科技有限公司选冶实验室分公司, 山东 烟台 261441)

摘要: 采用水溶液共聚法, 以十八烷基二甲基烯丙基氯化铵为疏水单体, 以过硫酸铵与亚硫酸氢钠为引发剂, 制备了疏水改性型聚丙烯酰胺 HPAM, 并对其在煤泥中的絮凝浮选效果进行了选择性絮凝-浮选试验及浮选速度试验. 研究表明: 与常规的阴离子聚丙烯酰胺 APAM 相比, HPAM 为絮凝剂时精煤产品的产率、浮选完善指标与分选选择性评价指标更高, 对微细粒煤泥能够取得更优的浮选效果。

关键词: 疏水改性聚丙烯酰胺; 煤泥; 选择性絮凝-浮选; 浮选速度实验

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.033

中图分类号: TD94 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 01-0199-05

我国煤炭生产面临着资源的微细化的难题^[1-2]。选择性絮凝浮选是微细粒煤泥高效分选的重要手段, 聚丙烯酰胺 (PAM) 是常用的絮凝剂。随着高分子技术的发展, 有关对聚丙烯酰胺进行结构改性在水处理^[3-4]、油田开采^[5-7]等行业已有广泛研究, 并取得了良好的研究成果。煤泥分选中, 煤颗粒具有天然的疏水性, 为强化 PAM 对煤颗粒的选择性絮凝作用, 本研究在 PAM 的分子链上引入疏水基团进行疏水改性, 强化其对煤颗粒的选择性吸附, 以达到煤泥的高选择性分选, 对于推动选择性絮凝分选技术的发展具有重要的理论意义和实践价值。

1 试剂与样品

煤油 (工业级); 仲辛醇 (AR); 氢氧化钠 (AR); 无水乙醇 (AR); 丙烯酸 (AR); 丙烯酰胺 (AR); 亚硫酸氢钠 (AR); 过硫酸铵 (AR); 十八烷基二甲基烯丙基氯化铵 (实验室合成)。煤泥样品取自永城城郊选煤厂 -1 mm 的入浮煤泥, 灰

分为 21.79%, 将煤样粉碎后进行混匀缩分保存备用。粉碎后煤泥的粒径以微细粒为主, 煤样的体积平均粒径为 24.77 μm , 其中 -45 μm 67.56%, -20 μm 43.79%。进行煤泥矿物组成与性质分析。该煤样的工业分析见表 1。

表 1 工业分析结果 /%

Mad	Aad	Ad	Vad	Vd	FCd
0.90	21.79	22.03	8.62	8.70	65.71

可见, 煤质的挥发分 (Vad) 含量较低, 该煤干燥基灰分 (Ad) 为 22.03%, 可以判断该煤质属于中灰分煤, 干燥基固定碳 (FCd) 为 65.71%, 属于中高固定碳煤。

2 实验方法

2.1 HPAM 的合成及表征

2.1.1 HPAM 的合成

称取定量的丙烯酸、丙烯酰胺和十八烷基二甲基烯丙基氯化铵疏水单体于三口瓶中, 用 NaOH 调节 pH 值为 8, 再将溶液整体置于三口瓶中, 通

收稿日期: 2019-10-08

作者简介: 于淙权 (1992-), 男, 助理工程师, 从事微细粒矿物浮选分选研究。

过调节去离子水加量使单体总含量为 17%。向反应体系中通入 30 min 的氮气，排除氧气对聚合反应的影响。称取一定量的引发剂过硫酸铵和亚硫酸氢钠 (1 : 2) 溶于水中，用滴管滴加入三口瓶中，然后继续通氮气 30 min，使氧气除尽，密闭体系，将三口瓶置于油浴锅中 45° 反应 5 h，得到胶状产物，再用乙醇沉淀洗涤数次，得白色固体，真空干燥 24 h 后用粉碎机粉成粉末状，得到疏水单体为十八烷基二甲基烯丙基氯化铵的疏水改性聚丙烯酰胺。根据 GB 12005.1-1989 《聚丙烯酰胺特性粘数测定方法》，采用稀释法来测量 HPAM 的特性粘度，来计算聚合物的相对分子量。经测定 HPAM 的相对分子量为 292 万。

2.1.2 HPAM 的红外光谱分析

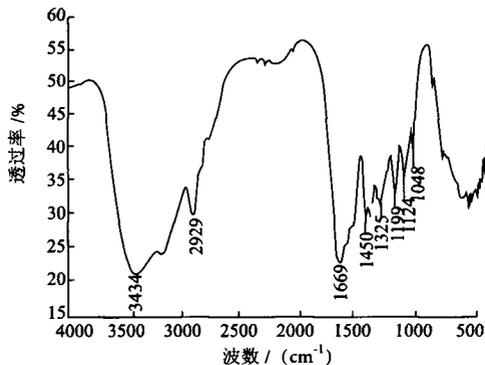


图 1 HPAM 红外光谱
Fig. 1 Infrared spectrogram of HPAM

从图 1 可看出，3434 cm⁻¹ 处为胺基基团的 N-H 伸缩振动的特征吸收峰，2929 cm⁻¹ 处为甲基 -CH₃ 的特征吸收峰，1669 cm⁻¹ 处为酰胺基基团的 C=O 伸缩振动特征吸收峰，1450 cm⁻¹ 处为酰胺基基团中 C-N 弯曲振动吸收峰，1325 cm⁻¹ 处为羧酸中 C-O 伸缩振动吸收峰，1199 cm⁻¹ 处为面内摇摆振动吸收峰，1124 cm⁻¹ 处出现了长链烷基基团的伸缩振动特征吸收峰。通过对 HPAM 的红外光谱分析，证明其符合理论结构，为目标聚合物。

2.2 浮选实验

采用上述疏水改性聚丙烯酰胺 HPAM，并以常规分子量为 300 万的阴离子聚丙烯酰胺 APAM

为对比絮凝剂，针对统一煤泥样品，进行选择絮凝 - 浮选试验及浮选速度实验，以确定 APAM 与 HPAM 为絮凝剂时分选效果的优劣。

煤泥分选过程效果的好坏，需要一定的评价指标来衡量。本文中涉及的衡量指标主要包括精、尾煤的灰分及产率、可燃体回收率、浮选完善指标、分选选择性评价指标等。分选选择性评价指标 K 由可燃体回收率和煤中灰分去除率共同决定，K 值越高，分选选择性越好。计算公式如下：

$$K = \eta(A_0 - A) / A_0 \tag{1}$$

式中：K 为选择性系数，A₀ 是原煤入料灰分 (%)；A 是精煤灰分 (%)；η 为可燃体回收率 (%)，计算公式如下：

$$\eta = \gamma(100 - A) / (100 - A_0) \tag{2}$$

其中，γ 为精煤产率 (%)。

浮选完善指标 E 是用于评定同一煤泥在不同工艺条件下的浮选完善程度，计算公式如下：

$$E = \frac{\gamma}{100 - A_0} \times \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \tag{3}$$

2.2.1 选择性絮凝 - 浮选实验

选择性絮凝 - 浮选实验流程见图 2。

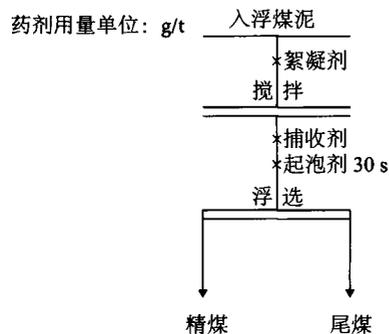


图 2 选择性絮凝 - 浮选实验流程
Fig. 2 Flow chart of selective flocculation-flotation test

浮选试验采用 XFD IV 1.5 浮选机，往槽中加入一定量的水及煤样，使煤完全润湿，浮选浓度为 100 g/L，浮选机转速为 1800 r/min 搅拌 2 min 后，将转速调为 1200 r/min，加入一定量的絮凝剂，搅拌 3 min，滴加捕收剂煤油 (1000 g/t)，转速调为 1800 r/min 并搅拌 2 min，再滴加起泡剂仲辛醇，

用量为 100 g/t, 搅拌 30 s, 打开充气阀, 使充气量为 0.25 m³/h, 刮泡 3 min。将各个产物过滤、烘干

并化验。分别改变 APAM、HPAM 的用量, 实验结果见表 2、3。

表 2 絮凝剂 APAM 的用量实验结果
Table 2 Test results of flocculant APAM dosage

絮凝剂 用量/(g·t ⁻¹)	精煤		尾煤		可燃体 回收率/%	浮选完善 指标/%	分选选择性 评价指标/%	计算入料 灰分/%
	产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%				
3	67.09	9.73	32.91	46.50	77.44	47.48	42.86	21.83
5	68.17	9.79	31.83	47.72	78.63	48.00	43.30	21.86
8	69.35	10.02	30.65	48.87	79.79	47.90	43.10	21.93
10	69.01	9.95	30.99	48.61	79.46	47.95	43.18	21.93

表 3 絮凝剂 HPAM 的用量实验结果
Table 3 Test results of flocculant HPAM dosage

絮凝剂 用量/(g·t ⁻¹)	精煤		尾煤		可燃体 回收率/%	浮选完善 指标/%	分选选择性 评价指标/%	计算入料 灰分/%
	产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%				
3	67.75	9.88	32.25	46.28	78.07	47.35	42.67	21.62
5	69.77	9.94	30.87	47.53	80.34	48.51	43.69	21.63
8	70.54	10.12	29.46	49.13	81.06	48.30	43.41	21.61
10	70.89	10.16	29.11	48.90	81.43	48.38	43.46	21.44

可见, 在相同药剂用量下, HPAM 为絮凝剂时的精煤产率明显比 APAM 为絮凝剂时的高, 当絮凝剂用量在 0 ~ 10 g/t 时, HPAM 选择性絮凝-浮选精煤产率、精煤灰分随絮凝剂用量的增加而较快增加, 而当絮凝剂用量大于 8 g/t 时, APAM 选择性絮凝-浮选的精煤产率与灰分逐渐呈下降趋势, 说明絮凝剂用量过高时, 絮凝剂的选择性下降, 导致分选精煤产率降低, 分选效果变差。而 HPAM 的精煤产率与灰分继续缓慢增加, 当 APAM 用量为 8 g/t 时, 精煤灰分达到 10.02%, 当 HPAM 用量为 8 g/t 时, 精煤灰分达到 10.12%, 均超过 10%; 由于合格精煤产品的灰分要求低于 10%, 在保证精煤灰分 ≤ 10%, 考虑产率、灰分等因素, 在浮选速度实验中两种絮凝剂用量选用 5 g/t。絮凝剂 APAM 用量为 5 g/t 时, 浮选精煤产率为 68.17%, 精煤灰分为 9.79%, 可燃体回收率为 78.63%, 浮选完善指标为 48.00%, 分选选择性评价指标为 43.30%; 絮凝剂 HPAM 用量为 5 g/t 时, 浮选精煤产率为 69.77%、精煤灰分为 9.94%, 可燃体回收率为 80.34%, 浮选完善指标为 48.51%, HPAM 的分选选择性评价指标为 43.69%。在药剂用量相同的情况下絮凝剂 HPAM 的各项指标优于絮凝剂

APAM, 以 HPAM 为絮凝剂能取得更好的分选效果。

2.2.2 浮选速度实验

浮选速度实验流程见图 4。

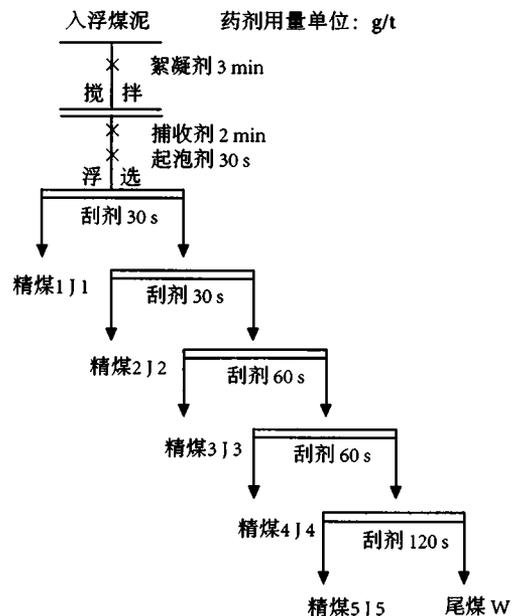


图 4 浮选速度实验流程

Fig. 4 Flow chart of flotation speed test

采用 XFD IV 1.5 浮选机, 浮选浓度为 100 g/L, 调节转速为 1800 r/min 先搅拌 2 min, 加入一定量的絮凝剂, 转速为 1200 r/min 搅拌 3 min, 滴加捕收剂煤油, 调回 1800 r/min 搅拌 2 min, 再滴加起泡剂仲辛醇 (100 g/t), 搅拌 30 s, 打开充气阀,

使充气量为 0.25 m³/h, 开始刮泡。分别收集浮选的时间为 0.5 min、0.5 min、1 min、1 min 和 2 min 的泡沫产品, 对应的泡沫产品分别为 J1、J2、J3、J4、J5。

浮选结果见图 5、6。

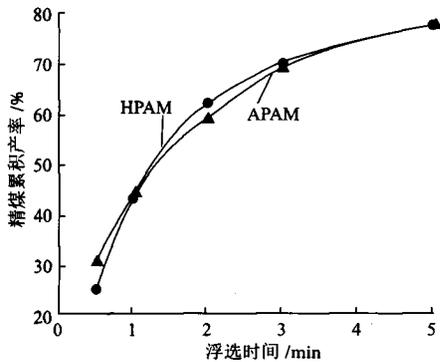


图 5 浮选速度试验精煤累积产率

Fig. 5 Accumulated yield of clean coal in flotation rate test

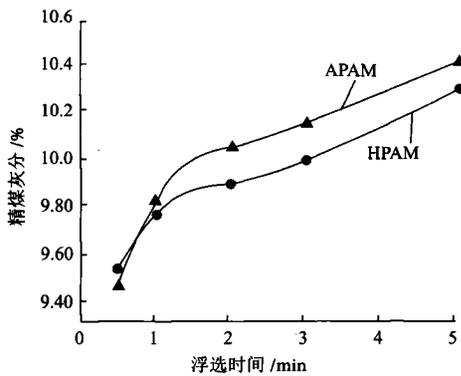


图 6 浮选速度试验精煤累积灰分

Fig. 6 Accumulated ash content of clean coal in flotation speed test

在 0~1 min 时, APAM 选择性絮凝-浮选的精煤速率大于 HPAM 选择性絮凝-浮选; 在 1~3 min 时, HPAM 选择性絮凝-浮选的精煤速率超过 APAM 选择性絮凝-浮选; 在 3 min 后, HPAM 选择性絮凝-浮选的精煤速率仍高于 APAM 选择性絮凝-浮选, 但随着时间的增加, 双方的浮选速率已不断接近。在 0~1 min 时, HPAM 选择性絮凝-浮选试验的精煤累积灰分高于 APAM, 在 1 min 后, APAM 的精煤累积灰分迅速增加, 逐渐高于 HPAM。浮选前 3 min, 以 HPAM-1、HPAM-2 为絮凝剂时的精煤累积产率分别为 69.08%, 相较于 APAM 的 68.16% 更高, 精煤累积灰分分别为 9.98%,

相较于 APAM 的 10.14% 更低, 合成的 HPAM 能取得更优的浮选效果。

3 结 论

(1) 通过水溶液聚合法合成疏水改性聚丙烯酰胺 HPAM, 测定相对分子量为 292 万。用红外光谱分析证实所合成聚合物为目标聚合物。

(2) 以永城城郊选煤厂的入浮煤泥为对象, 以分子量为 300 万的阴离子聚丙烯酰胺 APAM、HPAM 为絮凝剂进行浮选试验。絮凝剂 HPAM 用量为 5 g/t 时, 浮选精煤产率为 69.77%、灰分为 9.94%, 可燃体回收率为 80.34%, 浮选完善指标为 48.51%, 分选选择性评价指标为 43.69%。絮凝剂 APAM 用量为 5 g/t 时, 浮选精煤产率为 68.17%, 精煤灰分为 9.79%, 可燃体回收率为 78.63%, 浮选完善指标为 48.00%, 分选选择性评价指标为 43.30%; 絮凝剂 HPAM 的各项指标优于絮凝剂 APAM, 以 HPAM 为絮凝剂能取得更好的分选效果。

(3) 浮选速度试验前 3 min, 以 HPAM 为絮凝剂时的精煤累积产率为 69.08%, 相较于 APAM 的 68.16% 更高, 精煤累积灰分为 9.98%, 相较于 APAM 的 10.14% 更低, 体现了疏水改性聚丙烯酰胺作为絮凝剂的优越性, 合成的 HPAM 能取得更优的浮选效果。

参考文献:

[1] ZOU W J, CAO Y J, ZHANG Z J, et al. Coal petrology characteristics of middlings from Qianjiaying fat coal mine[J]. International Journal of Mining Science & Technology, 2013, 23(5): 777-782.

[2] 王美丽, 舒新前, 朱书全, 等. 煤岩组分解离与分选的研究[J]. 选煤技术, 2004(4): 33-36.

WANG M L, SHU X Q, ZHU S Q, et al. Study on decomposition and separation of coal and rock formation [J]. Coal Preparation Technology, 2004(4): 33-36.

[3] REN H, CHEN W, ZHENG Y, et al. Effect of hydrophobic group on flocculation properties and dewatering efficiency of cationic acrylamide copolymers[J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(7): 601-608.

[4] REN H, LI Y, ZHANG S, et al. Flocculation of kaolin

suspension with the adsorption of N,N-disubstituted hydrophobically modified polyacrylamide[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 317(1): 388-393.

[5] 冯茹森,王用良,郭拥军,等. AM/NaAA/MJ-16 三元疏水缔合共聚物的光引发聚合研究 [J]. 油田化学,2011,28(3): 254-258.

FENG Y S, WANG Y L, GUO Y J, et al. Photoinitiated polymerization of AM/NaAA/MJ-16 ternary hydrophobic association copolymer [J]. Oilfield Chemistry, 2011,28 (3) : 254-258.

[6] 李朝艳,于跃芹,王玉鹏,等. 二甲基十六烷基烯丙基氯化铵/丙烯酸酰胺共聚物反相乳液的合成及表征 [C]. 全国化学工艺学术年会,2005.

LI C Y, YU Y Q, WANG Y P, et al. Synthesis and characterization of dimethylhexadecyl allyl ammonium chloride/acrylamide copolymer reversed-phase emulsions [C]. National Annual Conference on Chemical Technology, 2005.

[7] 刘平德,牛亚斌,卜家泰,等. 疏水缔合(丙烯酸酰胺-十六烷基二甲基烯丙基氯化铵-2-丙烯酸酰胺基-2-甲基丙磺酸)三元共聚物的合成与性能研究 [J]. 高分子学报,2002,1(5):692-694.

LIU P D, NIU Y B, BU J T, et al. Synthesis and properties of a hydrophobic association terpolymer (acrylamide -cetyl dimethylallyl ammonium chloride -2- acrylamide -2-methylpropyl sulfonic acid) [J]. Acta macromolecular, 2002,1 (5) : 692-694.

Preparation of Hydrophobic Modified Polyacrylamide and Study on Selective Flocculation-Flotation

Yu Congquan

(Metallurgical Laboratory Branch of Shandong Gold Mining Technology Co.,Ltd.,Yantai Shandong, China)

Abstract: The hydrophobically modified polyacrylamide HPAM was prepared by water solution copolymerization, using eighteen alkyl two methyl allyl ammonium chloride as hydrophobic monomer, ammonium persulfate and sodium bisulfite as initiator, and selective flocculation flotation test and flotation speed test of flocculation and flotation effect in coal slurry were carried out. The results showed that compared with conventional anionic polyacrylamide APAM, the productivity, flotation improvement index and selectivity evaluation index of clean coal with HPAM as flocculant are higher, and the flotation effect of fine coal slime is better.

Keywords: Hydrophobic modified polyacrylamide; Slime; Selective flocculation-flotation; Flotation speed test



(上接91页)

Study on Mineral Composition and Processing Technology of Four Niobium Mines in Liangzhu Area Hubei Province

Liu Shuang, Kang Jian, Li Jian, Zhu Dan, Lin Fan, Huang Peng, Lu Li

(Hubei Geological Research Laboratory, Key Laboratory of Rare Mineral, Ministry of Natural Resources, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The niobium ore in Liangzhu area is complex in nature. Even in the same Jiangjiayan-Tianbao niobium and tantalum ore-forming belt, the ore properties in different mining areas are not the same, and the main niobium containing ore types and ore selectivity are different. This paper summarizes the ore properties and ore selectivity of four different niobium ores in Jiangjiayan, Tianbao, Yehu and Yanwugou - Qingyangou mining areas respectively. The results show that the ore in this area is generally refractory one, and the selectivity of the samples of Jiangjiayan and Yanwugou K120 is better than that of other samples. The particle size and dispersion of mineral mosaic are the important factors that affect the mineral processing index.

Keywords: Niobium; Finely grained; Mineral processing; Flotation