

## 吡啶类离子液体在褐煤反浮选中的应用

张旭<sup>1</sup>, 于昭仪<sup>1</sup>, 何亚群<sup>1,2</sup>, 王婕<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116;

2. 中国矿业大学现代分析与计算中心, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 褐煤极为亲水, 很难通过常规浮选进行提质。本实验以吡啶类离子液体氯代十六烷基吡啶一水合物 (cetylpyridinium chloride monohydrate, CCM) 为石英捕收剂, 采用不同调浆方式, 考察了 CCM 的用量对蒙东胜利褐煤的反浮选效果。通过表面张力仪和 FTIR, 探究了 CCM 的溶解性质与其捕收石英的机理。浮选结果表明, 由于胜利褐煤亲水性较强, 正浮选效果较差, 采用反浮选后, 精煤产率及浮选完善度明显提高, 采用零调浆方式反浮选比常规调浆方式效率更高。FTIR 结果表明, CCM 的吸附基本不改变石英的官能团种类, 说明 CCM 通过静电吸附的方式吸附在石英表面从而捕收石英, 同时 CCM 的吸附明显降低了石英羟基类含氧官能团的含量, 增加了长链烷基等疏水官能团的含量, 提高了石英的疏水性, 促进了褐煤反浮选。

**关键词:** 褐煤; 石英; 反浮选; 离子液体; 红外光谱

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.021

中图分类号: TD943 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 02-0116-05

由于我国以煤炭为主的能源禀赋, 经济发展严重依赖煤炭的支撑作用<sup>[1]</sup>。但是, 我国煤炭资源品质不高, 低阶煤储量较大, 其中褐煤资源的保有储量约 1300 亿 t, 占我国煤炭资源总量的 13%。在资源利用方面, 90% 的褐煤作为燃料用于发电<sup>[2]</sup>, 不仅造成资源的浪费, 而且由于褐煤煤化程度较低, 燃烧时产生的大量颗粒物也会造成环境污染。因此, 积极推进褐煤提质, 洁净化利用褐煤, 对节约能源和保护环境有重大的意义。

褐煤提质的主要方法有: 干燥脱水提质、成型提质、热解提质和浮选提质等<sup>[3]</sup>, 其中, 浮选方法以其分选效率高、成本低的优点受到广泛关注。浮选是依据不同矿物表面的疏水性质差异而实现煤提质的一种有效方法, 分为正浮选和反浮选。在煤的正浮选中, 一般采用油类为捕收剂, 煤进入泡沫产品中, 矽石留在槽内, 从而达到分离效果; 反浮选试验加入脉石矿物捕收剂, 使其进入泡沫产品, 降低槽内产品精煤的灰分<sup>[4]</sup>。由于

低阶煤亲水性强, 采用传统正浮选效果较差, 故一些学者利用这一特点, 采用反浮选对低阶煤进行提质<sup>[5-6]</sup>。

在反浮选研究中, 针对不同脉石矿物选择相应的捕收剂是低阶煤反浮选的重要研究方向, 其中, 离子液体以其独特的物理化学性质及良好的选择性成为了反浮选捕收剂的研究热点之一。离子液体是指在室温或接近室温下呈现液态的、完全由阴阳离子所组成的盐, 也称为低温熔融盐<sup>[7]</sup>。其熔点低、热稳定性高、溶解性优良<sup>[8]</sup>, 一般由有机阳离子和无机或有机阴离子构成, 常见的阳离子有季铵盐离子、咪唑盐离子和吡啶盐离子<sup>[9]</sup>等; 阴离子有卤素离子、四氟硼酸根离子和六氟磷酸根离子等。根据之前学者的研究, 吡啶类离子液体对石英有良好的捕收效果, 但此前并没有关于将吡啶类离子液体用于褐煤反浮选的研究中。因此, 本文采用石英捕收剂十六烷基氯化吡啶 (cetylpyridinium chloride monohydrate, CCM) 进

收稿日期: 2020-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51574234)

作者简介: 张旭 (1996-), 男, 硕士研究生。

通信作者: 何亚群 (1963-), 男, 教授, 博士研究生, 研究方向为矿物加工过程计算机模拟优化及选矿过程数学模型研究。

行褐煤反浮选，测试了 CCM 的溶解性质，通过浮选实验探究了 CCM 对褐煤反浮选的效果，最后，通过傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 分析研究了 CCM 捕收褐煤中石英的机理。

## 1 实验样品和方法

### 1.1 实验样品

本实验煤样选自内蒙古胜利煤田，工业分析结果见表 1，粒度组成见表 2。

### 1.2 CCM 的临界胶束浓度测量

临界胶束浓度：表面活性剂分子在溶液中缔合形成胶束的最低浓度，其可用于确定浮选药剂的最适宜的浓度。CCM 纯度 98%，采用 JK99D 型全自动表面张力仪的白金板法分别测量浓度为 (0、0.1、0.2、0.3 和 0.4) mmol/L CCM 水溶液的表面张力，表面张力值几乎不变时的浓

度即为 CCM 的临界胶束浓度。

### 1.3 褐煤浮选实验

选用 RK/FD-1 型单槽浮选机，容积为 1 L，矿浆浓度设定为 60 g/L，pH 值为 6.9，主轴转速为 1800 r/min，刮板速度 30 r/min，充气量 1.6 L/min。正浮选实验捕收剂选用煤油，用量分别为 (2、4、6、8 和 10) kg/t；氯代十六烷基一水吡啶 (CCM) 为反浮选实验的捕收剂，用量分别为 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 mmol/L (0.2 mmol/L CCM 对应煤样用量约为 1.2 kg/t，离子液体以 mmol/L 为单位较为常见)，起泡剂采用固定浓度为 750 g/t 的仲辛醇。

表 1 胜利褐煤的工业分析/%

水分 $M_{ad}$	灰分 $A_{ad}$	挥发分 $V_{ad}$	固定碳 $FC_{ad}$
19.79	10.08	28.26	41.87

表 2 浮选入料粒度分布

粒度/mm	-0.5+0.25	-0.25+0.125	-0.125+0.074	-0.074+0.045	-0.045
占比/%	37.89	26.89	14.49	9.52	11.21

正浮选实验中，加入煤样后调浆 3 min，加入捕收剂后搅拌 2 min，之后加入起泡剂，10 s 后开始刮泡。反浮选实验分别采用常规方式与零调浆方式，常规方式浮选过程为：调浆 3 min，加入 CCM 后搅拌 2 min，之后加入起泡剂，10 s 打开充气阀开始刮泡；零调浆方式浮选过程为：调浆 3 min 后加入起泡剂搅拌 1 min，随后加入 CCM，同时打开充气阀开始刮泡。刮泡时间均固定为 5 min。将两种浮选实验得到的浮选产品进行抽滤、烘干、制样和烧灰，浮选评价指标选取精煤产率 ( $\gamma$ )、精煤灰分 ( $A_j$ ) 和浮选完善指标 ( $\eta$ )<sup>[10]</sup>。

煤、CCM、石英原矿样品和 0.4 mmol/L CCM 溶液处理 1 h 的石英原矿样品进行官能团特征分析，采用溴化钾压片，波数范围 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 煤质特征

对胜利褐煤中的主要矿物质为石英、高岭石、蒙脱石、黄铁矿和针铁矿等。

胜利褐煤的官能团分析见图 1，红外光谱图在 3394  $\text{cm}^{-1}$  处出现羟基吸收峰，1619  $\text{cm}^{-1}$  处出现碳氧双键峰，1084  $\text{cm}^{-1}$  和 1043  $\text{cm}^{-1}$  处出现醚键峰，由此可知，胜利褐煤含有大量的含氧官能团，而含氧官能团是导致煤亲水的根本原因。因此，该胜利褐煤样品亲水性较强。

### 2.2 临界胶束浓度

水的表面张力约为 73.2 mN/m，不同浓度 CCM 溶液的表面张力变化见图 2。随着 CCM 的加入，溶液的表面张力急剧降低，当 CCM 浓度为 0.1 mmol/L 时，溶液的表面张力为 41 mN/m。当 CCM 含量继续增加时，溶液表面张力几乎保持

### 1.4 XRD 分析

将煤样破碎至 0.042 mm，采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对原煤进行矿物组成分析，扫描范围 3~70°。

### 1.5 FTIR 分析

将褐煤和石英样品破碎至 0.074  $\mu\text{m}$ ，采用 VERTEX 80v 型傅里叶变换红外光谱仪分别对原

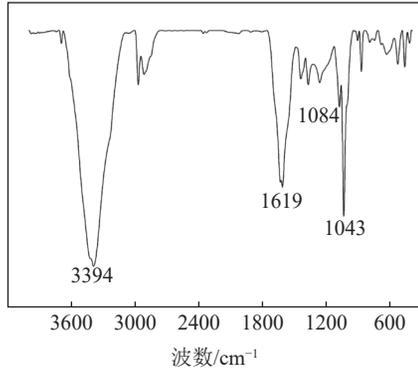


图1 胜利褐煤的红外光谱  
Fig.1 FTIR spectrum of Shengli lignite

不变，由此可知，CCM的临界胶束浓度约为0.1 mmol/L。为探究浮选 60 g/L 矿浆所需的 CCM 用量并使矿浆中 CCM 在不断消耗的过程中保持一定浓度，浮选试验的 CCM 浓度设定为 0.2~1.0 mmol/L。

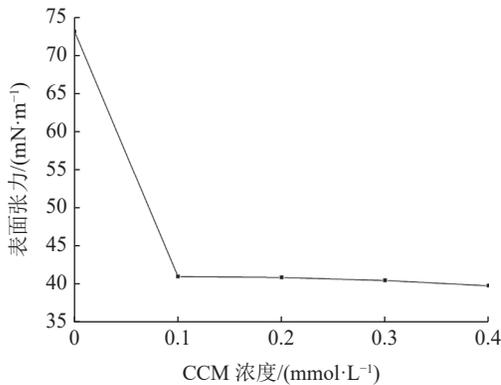


图2 不同浓度 CCM 溶液的表面张力变化  
Fig.2 Surface tensions' change of CCM solution with different concentrations

### 2.3 浮选结果

浮选结果见图3。当矿浆浓度为 60 g/L 时，由精煤产率结果分析，随着煤油用量由 2 kg/t 增加到 10 kg/t，正浮选的精煤（泡沫产品）产率从 12.2% 增加到 19.0%，但当煤油用量大于 6 kg/t 时，精煤产率增速减缓，浮选开始达到饱和。而采用反浮选方法时，精煤（槽内产品）产率明显提高，达到 82%~85% 且随着 CCM 用量的增加，被捕收的矿物量增加，精煤产率逐渐降低。

正浮选精煤灰分随着煤油用量的增加呈现先降低再升高的趋势，原因是当煤油用量大于 2 kg/t 时，对其余杂质矿物的非选择性捕收增强，导致灰分升高。当煤油用量为 4 kg/t 时，灰分达到较佳值（8.6%）。在反浮选实验中，随着 CCM 用

量的增加，精煤灰分先降低后升高，原因是当 CCM 用量过大时，其溶于水产生的大量气泡会夹带部分煤，导致石英在槽内精煤中的含量增加，精煤灰分升高。当 CCM 用量为 0.8 mmol/L 时，两种调浆方式的反浮选的灰分均达到最佳值，分别为 8.7% 和 8.6%。综上，相比于正浮选，虽然反浮选没有降低精煤灰分，但极大地提高了低灰精煤的产率。

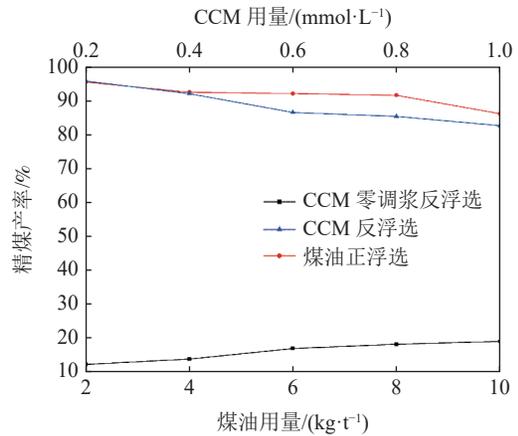


图3 正浮选与反浮选精煤产率和精煤灰分比较  
Fig.3 Comparison of cleaned coal yield and ash content between direct flotation and reverse flotation

由图4可知，两种反浮选实验的浮选完善度均远高于正浮选的浮选完善度，较高值分别为 11.4%、16.3%，证明了采用反浮选提质胜利褐煤效率更高；两种调浆方式反浮选的浮选完善指标均在 CCM 用量为 0.8 mmol/L 时达到较佳，同时，采用零调浆方式的浮选完善度高于常规调浆方式，因此采用零调浆方式的反浮选效果更好。

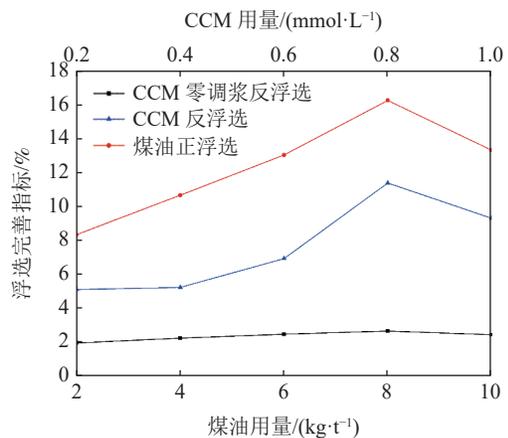


图4 浮选完善指标对比  
Fig.4 Comparison of flotation perfection

## 2.4 FTIR 分析结果

在 CCM 的红外图谱 (图 5) 中, 3378  $\text{cm}^{-1}$  处存在 N-H 伸缩弯曲振动峰, 2915  $\text{cm}^{-1}$  和 2850  $\text{cm}^{-1}$  处分别存在甲基 (-CH<sub>3</sub>) 和亚甲基 (-CH<sub>2</sub>) 的伸缩振动峰, 2165  $\text{cm}^{-1}$  和 1640  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰的出现证明了吡啶的存在。上述分析侧面说明了 CCM 是一种具有长链烷基的吡啶类有机物。

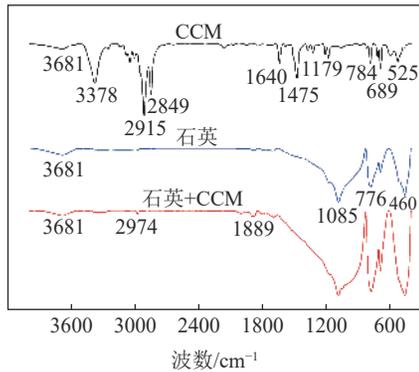


图5 CCM 及药剂处理前后石英的 FTIR  
Fig.5 FTIR of CCM and quartz before and after chemical treatment

石英原矿红外图谱在 3681  $\text{cm}^{-1}$  处出现了硅羟基振动峰, 在 1085  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的 Si-O 振动吸收峰, 在药剂处理后, 吸收峰的种类和位置几乎不变, 但吸收峰强度产生变化。由此可知, CCM 处理不影响石英官能团种类, 这表明 CCM 与石英之间发生的不是化学吸附, 而是静电吸附。经过 CCM 处理后, 石英在 3681  $\text{cm}^{-1}$  处的硅羟基吸收峰明显降低, 表明 CCM 的吸附遮蔽了羟基等负电含氧官能团。而由于硅羟基等含氧官能团具有亲水性, 因此 CCM 的吸附在一定程度上降低了石英的亲水性, 从而促进了褐煤的反浮选。与石英原矿相比, 处理后的石英在 2974  $\text{cm}^{-1}$  出现了明显的碳氢键吸收峰, 进一步证实了石英上存在 CCM 的吸附, 方式为静电吸附。

由红外图谱分析结果可知, CCM 一方面通过静电吸附捕收石英, 另一方面, 吸附在石英表面遮蔽了羟基等含氧官能团并将长链烷基一端伸向外, 提高了石英的疏水性, 促进了褐煤的反浮选过程。

## 3 结论

(1) 胜利褐煤中的矿物质主要为石英、高岭石和蒙脱石等, 其亲水性强的原因是含有羟基等大

量含氧官能团。

(2) CCM 的加入可明显降低水溶液的表面张力, 当 CCM 浓度为 0.1 mmol/L 时, 溶液表面张力为 41 mN/m, 继续增大 CCM 浓度, 溶液表面张力几乎不变。因此, CCM 的临界胶束浓度约为 0.1 mmol/L。

(3) 反浮选有助于提高精煤产率, 但对精煤灰分影响甚微。当采用 CCM 对 60 g/L 的褐煤矿浆进行反浮选后, 最佳条件下的精煤灰分与正浮选差距不大, 均在 8.6% 左右, 但精煤产率从正浮选的 18% 增大到反浮选的 90% 左右, 有大幅度提升。当 CCM 用量为 0.8 mmol/L 时, 两种调浆方式的反浮选均达到较佳效果。

(4) 褐煤反浮选的效率远高于正浮选, 且反浮选中, 零调浆方式比常规调浆方式反浮选效率高。当 CCM 用量为 0.8 mmol/L 时, 采用零调浆方式反浮选的浮选完善度较采用常规调浆方式增加了 40%, 分别为 11.4% 和 16.2%, 均远高于正浮选的浮选完善度。

(5) 根据红外光谱分析, 石英在 CCM 处理前后官能团种类几乎不变, 说明 CCM 与石英之间并未发生化学吸附, 处理后的石英羟基等含氧官能团数量降低, 同时, 出现了明显的碳氢键吸收峰, 证明 CCM 通过静电吸附方式吸附在石英表面, 捕收石英, 同时, CCM 的吸附一定程度上遮蔽了石英表面含氧官能团并将自身长链烷基一端伸向外, 降低了石英的亲水性, 提高了捕收石英的效率。

## 参考文献:

- [1] 缪协兴, 钱鸣高. 中国煤炭资源绿色开采研究现状与展望[J]. *采矿与安全工程学报*, 2009, 26(1):1-14.
- MIAO X X, QIAN M G. The research status and prospect of green mining of coal resources in China[J]. *Journal of Mining and Safety Engineering*, 2009, 26(1):1-14.
- [2] 冯莉, 于晓慧, 刘祥春, 等. 除灰处理对胜利褐煤的结构及燃烧特性的影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2015, 44(2):319-325.
- FENG L, YU X H, LIU X C, et al. The influence of ash removal treatment on the structure and combustion characteristics of Shengli lignite[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2015, 44(2):319-325.
- [3] 夏浩, 刘全润, 马名杰. 褐煤提质技术现状[J]. *洁净煤技*

术, 2010, 16(4):56-58.

XIA H, LIU Q R, MA M J. The status quo of lignite upgrading technology[J]. *Clean Coal Technology*, 2010, 16(4):56-58.

[4] 耿琳琳, 杨润全, 王豪, 等. 动力煤反浮选的试验研究[J]. *中国煤炭*, 2014, 40(7):95-99.

GENG L L, YANG R Q, WANG H, et al. Experimental research on reverse flotation of steam coal[J]. *China Coal*, 2014, 40(7):95-99.

[5] 李永改. 低阶煤反浮选中粒度效应及界面作用研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017.

LI Y G. Research on particle size effect and interface effect of low-rank coal in reverse flotation[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017.

[6] 耿琳琳. 动力煤反浮选脱泥药剂选择与机理研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2014.

GENG L L. Research on the selection and mechanism of desliming agents for thermal coal reverse flotation[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.

[7] 蒋平平, 李晓婷, 冷炎, 等. 离子液体制备及其化工应用进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(11):2815-2828.

JIANG P P, LI X T, LENG Y, et al. Progress in the preparation of ionic liquids and their chemical applications[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2014, 33(11):2815-2828.

[8] 张锁江, 刘晓敏, 姚晓倩, 等. 离子液体的前沿、进展及应用[J]. *中国科学 (B 辑: 化学)*, 2009, 39(10):1134-1144.

ZHANG S J, LIU X M, YAO X Q, et al. The frontier, progress and application of ionic liquids[J]. *Science in China (Series B: Chemistry)*, 2009, 39(10):1134-1144.

[9] 胡益民. 咪唑类离子液体表面活性剂  $[C_{16}imC_n]Br$  及其复配体系聚集行为的研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2016.

HU Y M. Study on aggregation behavior of imidazole ionic liquid surfactant  $[C_{16}imC_n]Br$  and its compound system[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2016.

[10] 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):625-630.

KANG W Z, XUN H X, LI M M. The effect of ultrasonic pretreatment on the flotation of scarce and difficult-to-float coal[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2013, 42(4):625-630.

## Application of Pyridyl Ionic Liquids in the Reverse Flotation of Shengli Lignite

Zhang Xu<sup>1</sup>, Yu Zhaoyi<sup>1</sup>, He Yaqun<sup>1,2</sup>, Wang Jie<sup>2</sup>

(1.School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China;

2.Modern Analysis & Computing Center, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

**Abstract:** Lignite is extremely hydrophilic; thus it is difficult to upgrade its quality by conventional flotation. In this study, cetylpyridinium chloride monohydrate (CCM) was used as the collector for quartz. The effect of CCM dosage on reverse flotation of Shengli lignite was investigated by different slurry mixing methods. And the dissolution properties of CCM and its mechanism of collecting quartz were studied via surface tensiometer and FTIR. The flotation results show that, due to the strong hydrophilicity of Shengli lignite, the performance of direct flotation is poor. With reverse flotation, the yield of clean coal and the flotation perfection are obviously improved. Besides, the reverse flotation with the zero-conditioning is more efficient than the conventional one. FTIR results show that the adsorption of CCM barely change the functional groups of quartz, indicating that CCM was adsorbed on the surface of quartz through electrostatic adsorption to collect quartz. Meanwhile, CCM adsorption significantly reduces the content of hydroxyl oxygen-containing functional groups of quartz, leading to an increase of the content of hydrophobic groups such as long-chain alkyl. As a result, the hydrophobicity of quartz was improved, and the reverse flotation of lignite was promoted.

**Keywords:** Lignite; Quartz; Reverse flotation; Ionic liquids; Infrared spectroscopy