

问题讨论

界面润湿性调控对氧化煤浮选的促进作用

栗 褒, 刘晓阳, 刘生玉

(太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 煤炭的氧化使其表面疏水性减弱, 可浮性显著降低。表面活性剂通过其亲水基团作用于煤表面的极性含氧官能团能够改变其表面润湿性。本文用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对氧化煤进行表面润湿性调控, 通过红外光谱和润湿热测定分析了CTAB在煤表面的吸附特性及煤表面的润湿性变化, 结果表明, 氧化煤吸附CTAB后, 煤表面疏水性增强, 可浮性随CTAB吸附量增大而提高; CTAB吸附于煤的同时也吸附于矿物质, 矿物质表面由亲水同样转为疏水, 精煤灰分大幅提升, 分别采用浮选作业前水热预处理和添加六偏磷酸钠作为灰抑制剂, 浮选精煤降灰效果显著。

关键词: 氧化煤; CTAB; 润湿性; 浮选; 抑制剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.03.022

中图分类号: TD989; TQ536.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)03-0105-06

浮选利用在水溶液中煤和矸石表面润湿性的差异而达到分选的目的^[1]。煤炭在开采、储存以及运输中都容易被氧化, 煤炭一旦被氧化, 使用常规浮选药剂和工艺将难以实现高效分离, 以致无法合理利用^[2]。随着能源供需矛盾的日益尖锐, 氧化煤应当实现合理利用。有研究认为矿浆预处理和磨矿方法可改善氧化煤的浮选, 如采用超声波处理、高速调浆及磨矿方法可提高不同氧化程度烟煤的可浮性^[3-4]; 也有针对改善氧化煤可浮性浮选药剂的研究, Harris 和 Jena 等分别采用 THF-3 捕收剂、醇类及 SPAN80 与煤油的组合捕收剂改善了氧化煤的可浮性^[5-8]。含氧官能团含量的增加是氧化煤表面亲水性提高从而恶化可浮性最重要的原因。具有亲、疏水基团的表面活性剂通过亲水端作用于氧化煤表面的羧基和羟基等极性亲水基团能够改变其表面润湿性, 煤粒表面疏水性的增强可改善氧化煤的浮选及提高精煤产量。氧化煤吸附表面活性剂一方面会带来煤表面润湿改性以及提高可浮性, 同时, 表面活性

剂吸附于煤表面也会对煤中矿物质的润湿性带来改变, 从而对降低浮选精煤的灰分带来不利影响。本文通过氧化煤吸附阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)提高煤的可浮性, 同时, 考察浮选过程中添加抑制剂六偏磷酸钠和浮选作业前水热预处理对精煤的降灰效果。

1 试验部分

1.1 氧化煤样制备

试验原料选用同煤集团王坪矿, 原煤灰分 A_{ad} 为 39.27%, 粒度 0.5 mm。在常温下, 将质量分数分别为 1%、2%、3% 的 H_2O_2 分别与煤混合, 煤液比为 1 g:10 mL, 氧化时间为 5 h, 反应结束后, 用水洗涤煤样至滤液呈中性。抽滤后, 在 105℃ 真空干燥箱中烘干制得氧化煤样, 密封保存, 依次记为 1[#], 2[#], 3[#] 氧化煤样。

1.2 氧化煤样吸附 CTAB 试验

称取 30 g 氧化煤样, 分别和质量分数为 100

收稿日期: 2015-11-30; 改回日期: 2016-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21376161)。

作者简介: 栗褒(1991-), 硕士, 研究方向为煤炭浮选。

mg/L、200 mg/L、300 mg/L 的 CTAB 溶液于烧瓶内混合,煤液比为 1 g : 20 mL,在常温下匀速搅拌 2 h,反应结束后,用水冲洗煤样至滤液无泡沫。抽滤后,在 105℃ 真空干燥箱中烘干制得改性氧化煤样,密封保存。依次记为 CTAB^{1#}、CTAB^{2#}、CTAB^{3#} 改性氧化煤。

1.3 吸附 CTAB 氧化煤样水热预处理

称取 30 g 改性氧化煤 CTAB^{2#} 于烧杯内,煤液比为 1 g : 33 mL,在 80℃ 的恒温水浴中匀速搅拌 1 ~ 6,反应结束后,抽滤,在 105℃ 真空干燥箱中烘干,密封保存。

1.4 浮选试验与药剂

浮选实验选用武汉探矿机械厂 XFG 系列挂槽浮选机,浮选槽容积 140 mL,浮选机主轴转速为 1900 r/min,充气量为 0.2 L/min,矿浆浓度 180 g/L,捕收剂为煤油,用量为 1500 g/t;起泡剂为仲辛醇,用量为 100 g/t;抑制剂为六偏磷酸钠,用量为 2 kg/t。

1.5 红外光谱分析

采用德国布鲁克 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪测定煤样氧化及吸附 CTAB 前后的红外光谱。采用压片法,煤样品与 KBr 比为 100 : 1,充分研磨后压片,收集 400 ~ 4000 cm⁻¹ 范围的红外谱图,扫描次数 16 次,分辨率为 2 cm⁻¹。

1.6 煤的润湿热测定

采用法国 Setaram 公司的 C80 微量热仪测定煤样润湿热,样品池为膜混合池,样品量 100 mg,润湿用水量 2.0 mL。

2 结果与讨论

2.1 氧化煤的红外光谱分析和润湿热

对原煤和不同氧化程度的煤样进行红外光谱分析测试,得到谱图 1。从图 1 可以看出,氧化煤在 3400 ~ 3600 cm⁻¹ 处 -OH 吸收峰强度明显大于原煤,并且随氧化程度的增加,氧化煤中 -OH 吸收峰强度随之增加;氧化煤在 1680 cm⁻¹ 处 -COOH 羧基伸缩振动吸收峰强度亦随氧化煤氧化程度的增加而有所增加;原煤在 2850 cm⁻¹ 处的烷烃 -CH₂ 伸缩振动强于氧化煤。

与接触角测定相比,测定煤的润湿热来表征煤表面的润湿性具有更高的精度。将氧化煤样完全干

燥进行润湿热测定,结果见图 2,对热流积分获得的润湿热值结果见表 1。可以看出,双氧水处理前后煤样润湿热发生明显变化。其中原煤的润湿热为 2.215 J/g,不同浓度 H₂O₂ 处理过的氧化煤的润湿热数值随双氧水浓度的增加而增大,3[#] 氧化煤的润湿热值达到最大,为 4.923 J/g。表明氧化使煤样的亲水性大幅度提高。从红外光谱图和润湿热表征可以看出,经双氧水氧化后,煤样含氧官能团增加,亲水性增强。

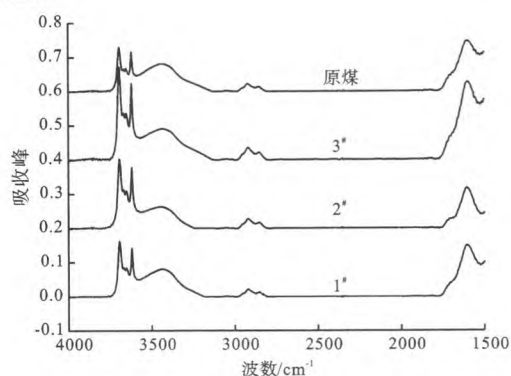


图 1 原煤及氧化煤的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of raw coal and oxidized coal

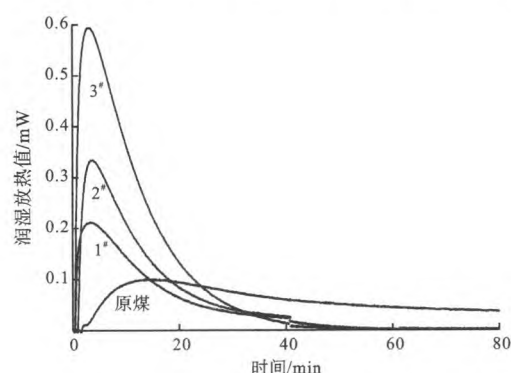


图 2 原煤及氧化煤的润湿放热曲线

Fig. 2 The heatflow lines of raw coal and oxidized coal

表 1 氧化煤与原煤的润湿热数值

Table 1 The wetting heat of raw coal and oxidized coal

煤样	原煤	1 [#]	2 [#]	3 [#]
水润湿热/(J · g ⁻¹)	2.215	2.326	3.033	4.923

2.2 吸附 CTAB 对氧化煤浮选的影响

图 3 是原煤和氧化煤样的浮选结果。原煤的浮选精煤产率明显高于氧化煤,且氧化煤随氧化程度的增加,浮选精煤产率逐步下降。其中 3[#] 氧化煤浮

选精煤产率仅为 29.88%, 相比于原煤下降了约 33%。氧化煤表面亲水性的增加使氧化煤的可浮性迅速下降。下文以 3[#] 煤为例, 进一步探究界面润湿性调控对氧化煤浮选的促进。

将 3[#] 氧化煤样置于烧杯中, 分别倒入不同浓度的 CTAB 水溶液, 使其充分润湿, 搅拌 2 min 后倒入浮选槽中进行浮选试验, 得到试验结果见图 4。从图 4 可以看出, 随 CTAB 添加量增大, 精煤产率呈现先增大后减小的趋势, 当 CTAB 用量为 200 mg/L 时, 精煤产率达到最大, 为 53.13%, 相比较 3[#] 氧化煤提高了 31%。CTAB 添加量继续增加, 其对浮选的促进作用反而减弱。精煤灰分随 CTAB 添加量增大而增加。为进一步探究 CTAB 在浮选过程中对氧化煤润湿反转作用, 下文直接用表面活性剂 CTAB 对氧化煤进行吸附制得改性氧化煤样。

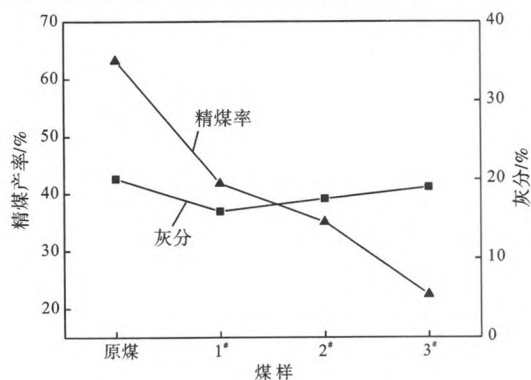


图3 原煤及氧化煤浮选试验

Fig. 3 The flotation performance of raw coal and oxidized coal

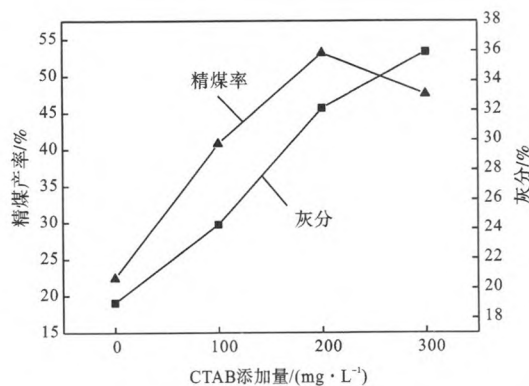


图4 浮选作业过程中添加 CTAB 浮选试验

Fig. 4 CTAB addition on flotation performance of oxidized coal

2.3 CTAB 吸附量对氧化煤浮选的影响

从 CTAB 与氧化煤对比红外光谱图 5 可以看到, CTAB 在波数范围 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰强度很大, 此处为饱和烷烃, 比如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$, 氧化煤此处吸收峰强度相比 CTAB 吸收峰很小。在 CTAB 对氧化煤的吸附改性过程中, 其疏水烷基覆盖于氧化煤的亲水基团上, 即吸附 CTAB 后煤样饱和烷基含量应有所增加, 因此后文红外光谱图均在此波数范围 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 进行放大, 可直观比较。图 6 是氧化煤经不同浓度 CTAB 改性处理后得到的红外光谱图。在选取的 CTAB 红外光谱特征吸收波数 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 随 CTAB 浓度的增加, $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内特征吸收峰强度显著增强, 因此, CTAB 浓度越高, 吸附于煤样的量越多。

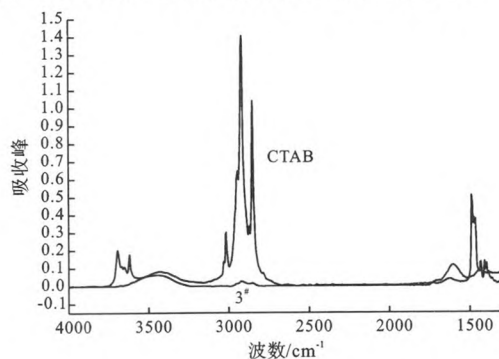


图5 CTAB 与氧化煤红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of CTAB and oxidized coal

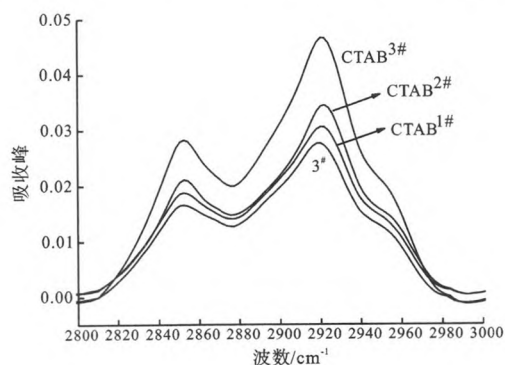


图6 氧化煤与改性氧化煤红外光谱

Fig. 6 FT-IR spectra of oxidized coal and oxidized coal absorbed CTAB

图 7 为氧化煤经不同浓度表面活性剂 CTAB 改性前后的润湿热对比, 润湿热值结果见表 2。润湿热测定结果表明, 经不同浓度 CTAB 溶液改性的氧

化煤润湿热存在明显差异。CTAB 溶液在小于 200 mg/L 范围内,浓度越大,其改性后的氧化煤润湿热值越小,为 0.552 J/g,表明其疏水性明显增强。由于表面活性剂含量超过某一定量后,在已经疏水的煤粒表面形成反向吸附层,表面活性剂的部分亲水基朝外,使煤粒表面由疏水重新变成亲水。所以 CTAB^{3#} 改性氧化煤比 CTAB^{2#} 改性氧化煤润湿热值增大,为 0.703 J/g。

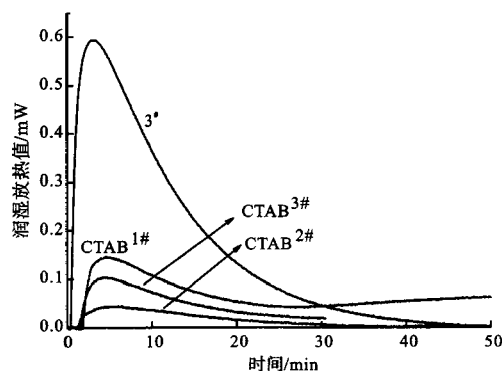


图7 氧化煤与改性氧化煤润湿放热曲线

Fig. 7 The heatflow lines of oxidized coal and oxidized coal absorbed CTAB

表2 氧化煤与改性氧化煤润湿热数值

Table 2 The wetting heat of oxidized coal and oxidized coal adsorbed CTAB

煤样	氧化煤	CTAB ^{1#}	CTAB ^{2#}	CTAB ^{3#}
水润湿热/(J·g ⁻¹)	4.923	1.092	0.552	0.703

图8是经不同浓度的CTAB改性氧化煤浮选精煤产率和灰分对比结果。从图8可以看出,相比于3#氧化煤,改性氧化煤精煤产率大幅提高,其中CTAB^{3#}改性氧化煤精煤产率最高为58.64%,与氧化煤相比,精煤产率上升了36.24%。这表明改性氧化煤表面疏水性的增加有利于煤油在煤粒表面形成疏水的油膜,进一步提高煤粒表面的疏水性,从而提高浮选精煤产率。但在精煤产率上升的同时精煤灰分也明显增加,其中CTAB^{3#}改性氧化煤的精煤灰分高达37.77%。这是因为表面活性剂CTAB不具备选择性,在煤粒表面产生吸附的同时,也同样作用于矿物质表面,造成矿物质表面由亲水向疏水转变。

根据之前对于CTAB改性前后氧化煤的润湿热分析,得到的结果是CTAB^{2#}改性氧化煤疏水性最

强,而浮选试验结果表明CTAB^{2#}改性氧化煤的精煤产率并不是最高的,分析其原因是煤中的矿物质对润湿热测定过程造成了影响,而且不同矿物质与水润湿作用的原理和结果是相异的,并且不同的矿物质组分与水作用会表现出不同的热效应。因此不能单一的认为煤样的可浮性与其润湿性成正比关系,还应该系统分析煤样中的矿物组成及其对于浮选的影响。

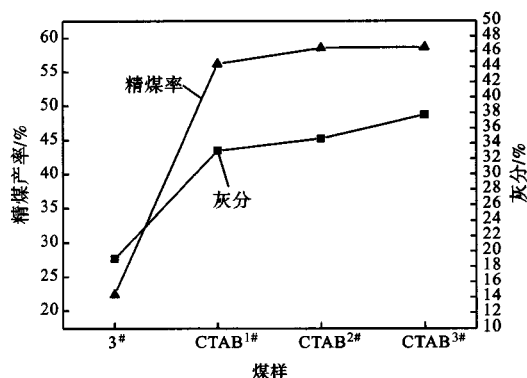


图8 氧化煤与改性氧化煤浮选试验

Fig. 8 The flotation test of oxidized coal and oxidized coal absorbed CTAB

2.4 六偏磷酸钠对吸附CTAB氧化煤样的浮选降灰影响

在水溶液中,六偏磷酸钠能电离出具有很强的活性的阴离子,与粘土矿物中的Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺等离子反应生成亲水而稳定的络合物,从而抑制晶格中含有这些金属阳离子的矿物^[9],且六偏磷酸钠能增强颗粒间的阻隔作用,使颗粒处于分散状态,从而加强高灰物质亲水性,抑制高灰物质随精煤浮出^[10]。经CTAB改性的氧化煤样,在提高浮选精煤产率的同时,精煤灰分也大幅提升,为降低精煤灰分,在浮选过程中添加抑制剂。所以本文首先选取六偏磷酸钠作为抑制剂来降低改性氧化煤浮选精煤的灰分含量。

图9是添加六偏磷酸钠前后改性氧化煤样浮选试验结果,由图可知,使用六偏磷酸钠作为抑制剂后煤样CTAB^{2#}的精煤灰分和精煤产率都在下降。其中精煤灰分降低了1.79%,但精煤产率下降了21.19%。说明六偏磷酸钠在抑制精煤灰分的同时也严重的抑制了精煤产率,造成可燃体回收率大幅下降。

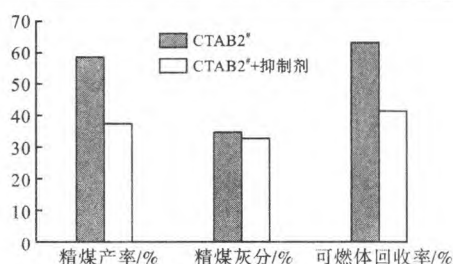


图9 添加六偏磷酸钠前后改性氧化煤样浮选试验

Fig. 9 The flotation test of oxidized coal absorbed CTAB before and after adding sodium hexametaphosphate

2.5 吸附 CTAB 氧化煤样水热预处理对浮选的影响

阳离子表面活性剂 CTAB 吸附于氧化煤中的有机质(可燃体)和矿物质表面的吸附作用力是有差异性的。由于氧化煤有机质中含有大量羧基、羟基等含氧极性官能团,阳离子表面活性剂与有机质的吸附作用力主要是静电吸附,而阳离子表面活性剂与煤中矿物质的作用机理主要有物理吸附^[11]。相比于静电吸附力,物理吸附力要弱很多,水热法可以去除矿物质表面吸附的表面活性剂。利用 CTAB 在煤粒与矿物质表面吸附强度的差异,浮选作业前,采用水热预处理方法对吸附于煤中有机质和矿物质表面 CTAB 进行选择脱附,尽可能保留吸附于煤中有机质上的 CTAB,去除吸附于矿物质上的 CTAB,使煤中矿物质呈现亲水性,而有机质由于吸附 CTAB 使得疏水性提高,从而改善氧化煤的、可浮性。

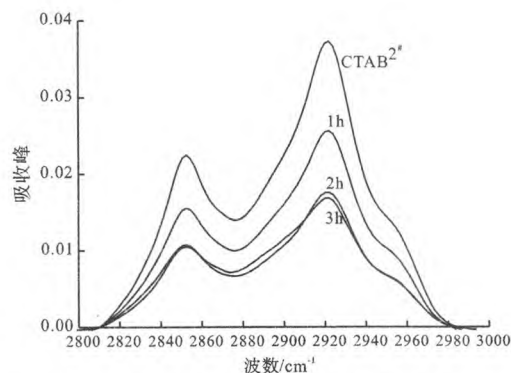


图10 水热预处理后改性氧化煤红外光谱

Fig. 10 FT-IR spectra of hydrothermal pretreatment of oxidized coal absorbed CTAB

图10是水热预处理后改性氧化煤红外光谱图。

由图可知,随水热预处理时间的增加,2800 ~ 3000 cm^{-1} 波数范围 CTAB 的特征吸收峰强度随之降低,表明氧化煤上吸附的 CTAB 被部分洗脱去除,水热处理去除了煤表面吸附力较弱的 CTAB。比较水热预处理 2 h 和 3 h 的红外光谱图,CTAB 的特征吸收峰强度没有进一步降低,仍然保留了较强 CTAB 的特征吸收峰,说明以较强吸附力吸附在氧化煤上的 CTAB 没有被洗脱去除。图 11 是水热预处理后 CTAB²⁺ 改性氧化煤浮选精煤产率和灰分对比结果。可以看出,水热处理 1 h 和 2 h 后,水热预处理时间增加,氧化煤的浮选精煤产率和精煤灰分都呈现下降趋势,但是水热处理 3 h 后,与水热处理 1 h 和 2 h 相比,精煤产率提高了,而精煤灰分进一步下降。这个结果说明,浮选作业前水热预处理改性氧化煤可以选择性脱附矿物质表面吸附的 CTAB,在获得较好精煤产率的前提下,有效地降低了浮选精煤灰分,且降灰效果明显好于在浮选过程中添加抑制剂六偏磷酸钠。

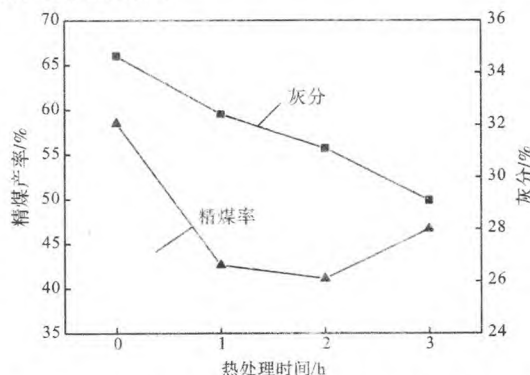


图11 水热预处理对改性氧化煤浮选影响

Fig. 11 Effect of hydrothermal pretreatment on flotation performance of oxidized coal absorbed CTAB

3 结 论

本文对王坪氧化煤及其 CTAB 改性氧化煤的润湿性、浮选进行了考察,在此基础上,分别研究了添加抑制剂六偏磷酸钠和浮选前水热预处理煤样来降低改性氧化煤浮选精煤灰分。结果表明:

(1) 在 0 ~ 300 mg/L CTAB 溶液浓度范围内,氧化煤表面 CTAB 吸附量随 CTAB 溶液浓度增加而增大,吸附 CTAB 可使氧化煤表面疏水性增强,可浮性显著提高,且可浮性随 CTAB 吸附量增大而提高。

(2) CTAB 在吸附于煤表面的同时也吸附于矿物质, 矿物质表面由亲水转变为疏水, 精煤产率提高同时也伴随着精煤灰分的增大, 选择六偏磷酸钠作为灰抑制剂可使精煤有所下降; 吸附 CTAB 氧化煤经过水热预处理可以选择性脱附矿物质表面吸附的 CTAB, 降灰的效果明显好于在浮选过程中添加抑制剂六偏磷酸钠。

参考文献:

- [1] 谢广元, 张明旭, 边炳鑫, 等. 选矿学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2005.
- [2] 夏文成. 太西氧化煤难浮机理及其可浮性改善研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- [3] D. Feng, C. Aldrich. Effect of Preconditioning on the Flotation of Coal[J]. Chemical Engineering Communications, 2005, 192(7): 972-983.
- [4] Jiakun Tan, Long Liang, Guangyuan Xie. Grinding flotation of bituminous coal of different oxidation degrees[J]. International Journal of Mineral Processing. 2015, 142(9): 30-34.
- [5] G. H. Harris, JIANLI DIAO, D. W. Fuerstenau. Coal flotation with nonionic surfactants[J]. Coal Preparation, 1995, 16(3-4): 135-147.
- [6] M. S. Jena, S. K. Biswal, M. V. Rudramuniyappa. Study on flotation characteristics of oxidised Indian high ash sub-bituminous coal[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 87(1): 42-50.
- [7] 马克玉, 宋书宇, 樊民强. 表面活性剂 SPAN80 对煤泥浮选促进作用研究[J]. 选煤技术, 2011, 4(8): 9-12.
- [8] Renhe Jia, Guy H Harris, Douglas W Fuerstenau. An improved class of universal collectors for the flotation of oxidized and/or low-rank coal[J]. International journal of mineral processing, Miner Process, 2000, 58(2): 99-118.
- [9] 涂照妹, 刘文礼. 抑制剂在煤泥浮选中的作用机理及应用[J]. 煤炭加工与综合利用, 2010(3): 6-9.
- [10] 王立雨, 马力强. 六偏磷酸钠在煤泥浮选中的应用及机理探讨[J]. 煤炭技术, 2014, 33(8): 203-205.
- [11] 雷文杰, 黄剑, 刘丽俭. 再生烃油/CTAB 浮选褐煤过程[J]. 中国科技论文, 2012, 7(6): 477-481.

Promoting Effects of Wettability Modification on Oxidized Coal Flotation

Li Bao, Liu Xiaoyang, Liu Shengyu

(College of Mining, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: The decreasing of surface hydrophobicity due to coal oxidation leads to flotability significantly reduced. The impact of surfactant hydrophilic end on lignite surface polar oxygen-containing groups groups have profound effects on coal surface wettability changes, which could bring coal surface wettability alteration from hydrophilicity to hydrophobicity. Surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) was chosen and its influence on the surface wettability of lignite were investigated. The adsorption characteristics of CTAB adsorbed on oxidized coal surface and the changes of wettability of were analyzed using FTIR and wettability heat measurement. The obtained results show that the oxidized coal adsorbed CTAB leads to hydrophobicity increasing and flotability was effectively promoted. Moreover, flotability increased with CTAB adsorbing capacity. It was also observed that the adsorption of surfactant on coal could result in mineral matter wettability alteration from hydrophobicity to hydrophilicity, which brought clean coal ash increasing drastically. It was proved that the hydrothermal pretreatment before flotation operation and using inhibitor respectively lead to clean coal ash decreasing efficiently.

Keywords: Oxidized coal; CTAB; Wettability; Flotation; Inhibitor