

“双碳目标”下表面改性与新型药剂在低阶煤浮选中的应用

程志红

(山西潞安环保能源开发股份有限公司煤炭质量管理中心, 山西 长治 046204)

摘要:我国“富煤、贫油、少气”的能源结构特点决定了煤炭资源的主体能源地位,但其赋存条件较差。随着优质煤炭资源储量的减少,低阶煤的开发利用规模逐年扩大,在提供优质精煤的同时还逐步实现了对煤炭资源的绿色综合利用。低阶煤储量大、变质程度低、杂质成分复杂,实现低阶煤的分选,尤其是细粒低阶煤的高效分选对我国低阶煤的高效清洁利用至关重要。针对低阶煤亲水性强、孔隙度大、矸石成分和嵌布特征复杂的特性,系统讨论了通过表面改性、药剂合成和复配以及吸附特性研究等方面对低阶煤浮选的改善效果,展望了低阶煤浮选强化的未来发展方向,以期为我国煤炭资源的高效清洁利用和“双碳”战略目标的顺利实施提供借鉴和参考。

关键词:低阶煤;双碳;表面改性;浮选;吸附

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.003

中图分类号:TD94 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2022)02-0015-07

“富煤、贫油、少气”的能源结构特点决定了我国能源生产和消费以煤炭为主。近两年,煤炭消费比重在“碳达峰、碳中和”目标背景下逐渐下降,煤炭行业发展受到一定影响,但“双碳”目标对于煤炭行业既是巨大挑战,也是空前机遇。工信部《“十四五”工业绿色发展规划》指出,我国将以工业领域实施“碳达峰、碳中和”目标为引领,系统推进传统工业向资源利用循环化、生产过程清洁化、产品供给绿色化等方向转型。在“双碳”目标下,煤炭产业必将走优质、高效、洁净的可持续发展道路,迈向更加重视生产过程安全、绿色、低碳、经济的存量时代。

我国的煤炭资源赋存条件较差,烟煤、贫煤、瘦煤、肥煤、焦煤的储量较少,褐煤、长焰煤、不粘煤等低阶煤的储量较大,约占已探明煤炭资源总储量的50%以上^[1]。近年来,低阶煤的消费占比呈现出不断增大的趋势,低阶煤的可持续清洁高效利用变得至关重要。低阶煤变质程度较低且易碎,由于我国采煤机械化程度不断提高,加上煤层地质条件逐步恶化及重介旋流器的普遍应用,微细粒低阶煤的含量显著增大。

浮选是处理微细粒低阶煤的较有效方法之一,其根据不同矿物表面的疏水性差异来实现快速分选。微细粒低阶煤经过浮选处理后能够去除矸石等有害杂质,降低灰分和硫分,可以有效提高其品质和后续转化利用效率,同时可为建筑、废水处理、高分子材料等行业提供原材料,为低阶煤的全组分综合利用提供了关键保障^[2]。

本文针对低阶煤的性质特点,详细分析了低阶煤的表面特性及其与可浮性的关系,分别从表面改性与预处理、浮选药剂和药剂吸附特性等方面综合分析了国内外学者对低阶煤浮选的研究成果,并展望了低阶煤浮选强化的未来发展方向,以期为我国煤炭的高效清洁利用和“双碳”战略目标的顺利实施提供借鉴和参考。

1 低阶煤表面特性与可浮性

通常以可浮性来衡量矿物浮选的难易程度,而可浮性则以矿物表面润湿性为标志。低阶煤表面的特征往往决定了其润湿性,因此低阶煤表面特性的研究是实现低阶煤高效分选的基础。低阶煤与其他煤种不同,其表面受到官能团结构、孔

收稿日期:2022-03-04

作者简介:程志红(1971-),男,研究方向为煤炭洗选行业。

隙结构和矿物组成等因素的影响使其颗粒表面天然疏水性较弱,低阶煤颗粒难以与气泡在浮选机内形成稳定的三相泡沫,导致低阶煤的浮选效果较差,浮选尾矿中的含碳量仍较高^[3]。为提高低阶煤的浮选效果,必须从低阶煤自身物化性质出发深入研究其表面特性。

低阶煤的变质程度低,其分子结构中有很多脂肪支链,氢碳比较高,缩合芳香环较少。含氧官能团(-OH、-C=O、-COOH、-O-)在低阶煤表面大量存在,影响了其表面润湿性与可浮性。其中,羧基和羟基等含氧官能团能发生电离,电离产生的OH⁻和H₃O⁺等离子吸附在低阶煤表面并改变了其表面电位,打破了煤表面的亲/疏水平衡,增强了表面的亲水性,从而导致可浮性变差^[4]。另外,低阶煤表面的极性基团与水分子间的氢键作用也不容忽视,其促进了低阶煤表面致密水化膜的形成,使得煤粒与气泡的黏附作用减弱,使得煤粒难以上浮。

低阶煤的孔隙度偏高、孔隙面积较大^[4]。在浮选过程中,一方面部分水分子进入到低阶煤表面的孔隙中,降低了其疏水性,而普通的选煤药剂难以取代水分子来改变其可浮性;另一方面一些捕收剂可能会进入到孔隙中,增大了药剂消耗量,从而导致其浮选效率降低。

低阶煤中的脉石矿物及其嵌布特征对低阶煤浮选的影响机制十分复杂。例如高岭石等黏土矿物在矿浆中极易泥化,泥化的细颗粒易吸附于低阶煤表面,被吸附的黏土矿物由于亲水性较强而降低了低阶煤表面的疏水性,从而严重影响了其可浮性^[5-6];在浮选过程中,与煤紧密共生的硫化矿因其较高的活性而易于同煤粒一起上浮,降低了精煤品质^[7];低阶煤中含有的氧化物和碳酸盐物质在矿浆中不易泥化,其溶解度低且本身不具备可浮性,因此在浮选过程中易于实现其与低阶煤的分选^[8]。

2 低阶煤表面改性与预处理

低阶煤的表面特性决定了其颗粒具有较强的亲水性,难以直接浮选回收,因此在低阶煤进入浮选作业前,一般需要对低阶煤进行预处理以增强其表面疏水性,从而提高其可浮性。预处理方法通常有微波热处理法、超声波法、机械力法、

油团聚法和选择性絮凝法等。

2.1 微波热处理技术

微波热处理技术能够对低阶煤进行快速选择性加热,具有操作简便、安全环保等特点,是低阶煤浮选提质的新途径之一。相关学者认为微波热处理可以去除低阶煤中的孔隙水、结合水和一些羟基官能团,一定程度上改善了低阶煤的孔隙结构和煤质组成等性质,从而提高了其可浮性^[9]。许宁等^[10]在低阶煤浮选前用微波辐照的方法其进行处理,结果表明低阶煤经过微波处理后,浮选精煤的产率增大,可燃体回收率明显提高,并在微波辐照15 min后达到了较大值。分析测试表明,在微波辐照下,低阶煤煤粒孔隙中的水分子和极性小分子被去除,煤样接触角增大,疏水性得到了改善,从而提高了低阶煤的可浮性。Tang等^[11]从分子水平研究了微波场与过氧乙酸在煤脱硫过程中的作用机制。结果表明,过氧乙酸在微波场下促进了硫基团的含硫键断裂和脱硫反应,有利于煤中硫基团的有效去除。

2.2 超声波预处理

康文泽等^[12]通过微量热、接触角测定和可见光光度计研究了难浮煤被超声波预处理后的浮选过程。实验结果表明,在超声波处理矿浆4 min后,精煤产率提高了19.47%,可燃体回收率提高了24.14%。分析结果表明,超声波处理有助于煤粒和矸石的解理,煤粒表面与水的接触角增大,煤泥的疏水性增强。郑长龙等^[13]研究了超声波预处理对低阶煤浮选的影响。研究结果表明,低阶煤矿浆经过超声预处理后,精煤产率提高效果显著,低阶煤表面的含氧官能团数量减少,其疏水性明显增强。Xu等^[14]通过粒度分布、扫描电镜和X射线光电子能谱等分析技术研究了超声波预处理时间对难浮煤的影响。实验结果表明,超声波预处理可有效去除煤表面的亲水氧化层,从而提高难浮煤的可浮性,但是长时间的超声波预处理会导致新暴露的表面被空化过程产生的羟基自由基重新氧化,对难浮煤的浮选不利。

2.3 机械力活化

日本三井造船株式会社成功开发出一种名为M-COL的煤炭表面改质机,其利用高速剪切力作用,在煤炭表面产生机械力化学效应,从而暴露出更多的新鲜表面,使药剂与煤粒表面充分黏

附, 增强煤粒表面的疏水性, 最终提升低阶煤的浮选效果^[15]。许宁等^[16]通过高剪切调浆研究搅拌条件对难选煤泥表面性质的影响。结果表明, 在高剪切力作用下, 煤粒表面的细泥罩盖现象得到明显改善。随着搅拌强度不断提高, 煤粒表面受到机械力活化作用, 增强了其疏水性。

虽然高剪切调浆技术能改善低阶煤等难浮煤的表面性质, 但处理能耗较大, 同时高强度的搅拌会使得煤粒呈现一定程度的泥化现象, 导致后续脱水设备的效率受到影响, 因此在进行高剪切调浆时, 要注意搅拌强度对煤泥浮选效果的影响, 在节约能源的同时避免负作用的产生。

2.4 化学药剂预处理

刘杰等^[17]研究了柴油、煤油及其复配对微细粒煤泥脱水的影响。实验结果表明, 柴油和煤油复配后的团聚油在降低微细粒煤水分的同时还能有效降低精煤的灰分, 浮选效果良好。徐建平等^[18]还将油团聚法用于去除微细粒煤中的黄铁矿, 在较佳条件下, 精煤产率可达到 84.01 %, 此时黄铁矿的脱除率为 73.12 %。但是油团聚法的药剂消耗量较大, 生产成本较高。。

周子玉等^[19]采用不同种类的絮凝剂对微细粒煤进行浮选实验。结果表明, 添加 700 万分子量的非离子絮凝剂聚丙烯酰胺 PAM 后可使得精煤灰分降低 3.28 %, 0.045~0.074 mm 粒级的浮精回收率提高了 4.20 %, 其指标优于常规浮选。于淙权^[20]通过水溶液共聚法制备了分子量为 292 万的改性絮凝剂聚丙烯酰胺 HPAM, 随后检验了该絮凝剂在煤泥浮选中的选择性絮凝效果。结果表明, HPAM 的浮选指标优于分子量为 300 万的常规絮凝剂聚丙烯酰胺 APAM, 更适于微细粒煤泥的浮选。李路路^[21]通过不同酸洗条件对煤表面进行改性来研究其对低阶煤浮选的影响。研究结果表明, 低阶煤表面经过盐酸处理后, 煤样表面的含氧官能团得到有效去除, 其表面的水化作用程度明显减小, 可燃体回收率得到显著提升。通过比较不同的预处理方法发现, 微波热处理技术和超声波预处理对低阶煤浮选的提升效果低于化学药剂预处理; 基于选煤厂设计现状, 这两种技术在低阶煤浮选中的应用较少; 机械力活化处理对低阶煤浮选效果的改善较为明显, 但是具有较高的能耗。目前, 利用化学药剂对低阶煤表面进行

改性的技术较为成熟, 在煤炭洗选行业应用广泛。

3 低阶煤浮选药剂研究现状

国内外选煤厂通常将煤油、柴油等常规油类捕收剂用于低阶煤浮选, 然而这些常规浮选药剂在水中的分散性差、药剂消耗量高, 其浮选效果欠佳。随着我国对低阶煤的大量开采利用, 关于低阶煤的浮选药剂研究, 尤其是捕收剂的研究已越来越成熟。研究人员在不同药剂的重组复配、新型药剂开发等方面取得了许多突破, 现已开发了多种类型的捕收剂, 如表面活性剂类捕收剂、组合捕收剂、微乳捕收剂和纳米粒子捕收剂等^[22-23]。

3.1 表面活性剂类捕收剂

表面活性剂分子通常含有亲水的极性基和亲油的非极性基, 其特性决定了它们能够在低阶煤表面定向排列, 降低其水化膜的表面张力, 增大液滴与低阶煤表面的接触角, 从而提高其疏水性。Jia 等^[24]设计并研发了一类捕收剂 ($C_4H_7O-CH_2-OOC-R$), 该类捕收剂分子结构中含有苯环和含氧官能团, 而且具有长烃链。不同于正十二烷, 该类捕收剂的极性基可与低阶煤表面形成氢键, 非极性基易形成疏水区, 从而增强了低阶煤表面的疏水性, 进而提高其可浮性。Tian 等^[25]使用羧酸作为捕收剂并探索了其碳链长度对低阶煤浮选的影响, 不同于常规的油类捕收剂, 采用羧酸浮选低阶煤的可燃体回收率更高, 而且随着羧酸碳链长度的增加而增大, 在达到峰值后逐渐降低。Xia 等^[26]研究发现通过传统烃类油浮选氧化煤难以达到预期的浮选指标, 而采用生物柴油作为捕收剂时的浮精产率较高, 浮选效果良好。通过红外光谱分析可知生物柴油中不饱和脂肪酸含量较大, 其含有的活性极性基和煤表面的含氧官能团形成氢键, 难浮煤的疏水性得到有效改善。

3.2 组合捕收剂

低阶煤因其含氧官能团丰富而具有较强的极性, 传统的烃类油捕收剂难以对其进行捕收, 将表面活性剂与常规烃类油复配后用于低阶煤浮选, 其浮选效果优于常规药剂。研究表明, 表面活性剂能够促进烃类油在矿浆中的分散以及在煤表面的铺展吸附^[27]。Vamvuka 等^[28]研究发现单独

使用煤油用于褐煤浮选时,其可浮性较差,而以煤油和十二胺混合复配后去浮选褐煤,在提高了可燃体回收率的同时降低了精煤灰分,取得较好的浮选效果。Xia 等^[29]以一定比例将两种表面活性剂组合后对褐煤进行浮选。结果表明,组合捕收剂的精煤产率高于单一组分,同时精煤灰分低于单一组分;红外分析表明,正十二烷基苯酚优先正十二烷吸附在煤表面,改善了煤表面的疏水性。

3.3 微乳捕收剂

普通烃类油捕收剂中加入适当的表面活性剂后,经过超声震荡等工序可使油类捕收剂在水中充分分散并形成细小的液滴,从而有利于油类捕收剂在煤表面的吸附和铺展^[30]。Laskowski 等^[31]将胺类和羧酸类药剂与煤油复配来使煤油乳化,然后用于低阶煤的浮选。结果表明,煤油被乳化后形成了细小的微滴,低阶煤表面和煤油之间的作用力被表面活性剂改变,在浮选过程中煤油的使用量大为降低。Xie 等^[32]合成了一种浮选促进剂 PGS,其主要成分是一些酯类和羧酸。然后将该促进剂、柴油和水以一定比例配置成乳化捕收剂 ZFC,用于低阶煤的浮选并与柴油作为捕收剂时的浮选效果做了对比。结果表明,使用 ZFC 做捕收剂时的浮选效果优于柴油,PGS 促进剂优先以化学吸附的方式与煤表面发生作用,然后促进了柴油在低阶煤表面的吸附和铺展。

3.4 纳米捕收剂

近年来,将纳米技术应用于矿物浮选领域备受关注,研究者们制备了不同种类的纳米粒子并将其应用于煤的浮选与提质,其浮选效果优于普通的烃类油捕收剂^[33-34]。一些学者还合成了具有特殊功能性基团的纳米粒子 TFPNs,随后采用该纳米粒子作为低阶煤浮选的捕收剂,其浮选效果好^[35]。有研究表明这些纳米粒子由于具有功能性基团,其不仅能改善低阶煤表面的疏水性、提高低阶煤表面的粗糙度,而且还能够改变其表面微纳结构,纳米粒子的这种特性加速了捕收剂与煤表面作用时水化膜的破裂^[36]。但是,由于纳米粒子捕收剂的制备成本较高,而且其与煤表面的作用机制和相关理论研究还不够完善,该类捕收剂在煤炭浮选领域实现大规模产业化利用还需要更深入的研究。

3.5 浮选药剂吸附特性研究

低阶煤表面较多的极性基团是其难以上浮的关键因素,而捕收剂等浮选药剂则可通过头部官能团与低阶煤表面发生相互作用,提高了低阶煤表面的疏水性,降低了水化膜厚度,增大了煤粒发生凝聚的可能性,从而改善其浮选效果。近年来,研究人员开发了大量适用于低阶煤的浮选药剂,这些药剂在低阶煤表面的吸附特性对选择药剂及制定药剂制度等方面影响较大,相关学者通过 XPS、SEM、FTIR、气泡-颗粒诱导时间测量、溶液化学计算、分子模拟和 EDLVO 理论计算等方法研究了药剂在低阶煤表面的吸附特性及其机制。

Xia 等^[37]研究了由煤焦油和柴油组成的复合捕收剂对低阶煤浮选的影响。XPS 结果表明,复合捕收剂吸附后低阶煤表面的 C-C/C-H 含量高于柴油;SEM 图像表明,复合捕收剂吸附后的低阶煤表面更粗糙,复合捕收剂的吸附加速了低阶煤颗粒与气泡之间液膜的破裂。Li 等^[38]合成了一种新型捕收剂 CTB 并研究了其在低阶煤表面的吸附特性。诱导时间结果表明,CTB 捕收剂加速了煤粒与气泡之间的黏附,减缓了矽石与气泡的黏附。气相色谱-质谱联用和红外光谱分析表明,与柴油相比,CTB 捕收剂含有更多的芳香族化合物和含氧官能团;煤表面上的非极性位点可以通过范德华力和 π - π 堆积相互作用与芳香族化合物结合,极性位点可以通过氢键与含氧官能团相互作用。

Fe^{2+} 对油酸 OA 浮选低阶煤的影响研究结果表明,与单独使用 OA 相比,在 Fe^{2+} 存在下,精煤的接触角增加了 6.9° ,诱导时间减少 14 ms,表明 Fe^{2+} 增强了低阶煤表面的疏水性。化学溶液计算表明, Fe^{2+} 在自然 pH 下主要以 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 的形式存在。XPS 结果表明, $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 与低阶煤表面的羟基相互作用形成 $\text{O}-\text{Fe}^+$, $\text{O}-\text{Fe}^+$ 与 OA 的羧基反应形成配合物 $\text{O}-\text{Fe}-\text{OA}$ 。以十二烷基和四氧乙烯基正十二烷基醚复配而成的混合捕收剂对低阶煤浮选的研究结果表明,混合捕收剂与低阶煤表面的静电引力和氢键作用增强了捕收剂与煤表面的相互作用强度和铺展能力,从而增强了低阶煤表面的疏水性和可浮性。

关于低阶煤浮选吸附特性的研究,早期主要

是简单的通过药剂吸附前后的接触角来判断低阶煤的可浮性难易程度,其具有一定误差。随着XPS、FTIR、NMR、AFM和诱导时间等新型检测技术的广泛应用和浮选胶体化学理论的深入研究,逐渐揭示了低阶煤浮选中的药剂吸附特性及其机制。同时,理论和计算化学的发展使得在分子或原子水平上研究煤与水、药剂与气泡间的吸附行为变为可能,但在复杂的浮选溶液环境下,完全探明药剂在低阶煤表面的吸附机制及其特性还有很长的一段路要走。

4 结论与展望

(1)为实现煤炭行业向资源利用循环化、生产过程清洁化、产品供给绿色化等方向转型,从低阶煤的表面特性与可浮性、表面改性 with 预处理、浮选药剂研究 with 吸附特性研究等方面对低阶煤表面改性 with 浮选研究现状进行了详细讨论。低阶煤变质程度低、含氧官能团丰富、孔隙发达、矸石成分及其嵌布特征复杂等特性对低阶煤表面润湿性影响较大,降低了其疏水性,从而导致低阶煤可浮性变差;通过物理和化学预处理,对低阶煤表面进行改性以增强其表面疏水性,从而提高其浮选效率,其中利用化学药剂预处理低阶煤表面以改变其表面疏水性的应用最为广泛;常规的低阶煤浮选药剂难以改善其浮选效果,目前的浮选药剂研究偏向表面活性剂类捕收剂、组合捕收剂、微乳捕收剂和纳米粒子捕收剂等几个方面并取得了一定的成绩,但其作用机制和药剂吸附特性还有待更深入的研究。

(2)基于低阶煤表面改性、预处理和浮选研究现状,结合国家提出的“碳达峰、碳中和”战略目标和“十四五”工业绿色发展规划,对低阶煤浮选相关研究的未来发展方向做出了几点展望:通过低阶煤表面官能团、孔隙结构和脉石矿物暴露晶面等基因特性的深入研究,进一步构建低阶煤表面基因特性的数据库,为整个行业提供理论支撑;低阶煤表面改性仍以化学药剂处理为主,新型高效的绿色浮选药剂设计是未来低阶煤浮选界面调控的重点研究方向;通过搅拌和浮选流场的能量变化对矿物分离过程的作用机制研究以及对浮选流体动力学的精细化把握和模型构建,进一步优化低阶煤的浮选回收;在“碳中和、碳达峰”

战略大背景下,实现低阶煤浮选尾煤和煤矸石的大规模资源化利用和碳消化,还需构建以高附加值利用为主、低附加值利用为辅的煤基固废综合利用体系。

参考文献:

- [1] 耿建纯. 低阶煤中含氧官能团对可浮性的影响规律研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017.
- GENG J C. Study of the influence law of oxygen containing functional groups on the floatability of low rank coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017.
- [2] 王涛, 王晓平, 张新. 煤中伴生矿产赋存状态及提取方法综述[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):21-25.
- WANG T, WANG X P, ZHANG X. Summary of occurrence and extraction methods of associated minerals in coal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):21-25.
- [3] BENSLEY C N, NICOL S K. The effect of mechanical variables on the flotation of coarse coal[J]. *Coal Preparation*, 1985, 1(2):189-305.
- [4] 李明, 夏阳超, 王龙武, 等. 难浮煤表面性质及亲水性研究[J]. *矿业研究与开发*, 2019, 39(6):109-113.
- LI M, XIA Y C, WANG L W, et al. Study on surface characteristics and hydrophilicity of difficult floatation coal[J]. *Mining research and development*, 2019, 39(6):109-113.
- [5] 宋帅, 樊玉萍, 马晓敏, 等. 煤泥水中煤与不同矿物相互作用的模拟研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):168-172.
- SONG S, FAN Y P, MA X M, et al. Simulation study on interaction between coal and different minerals in coal slurry[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):168-172.
- [6] 程万里, 邓政斌, 刘志红, 等. 煤泥浮选中矿物颗粒间相互作用力的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):48-55.
- CHENG W L, DENG Z B, LIU Z H, et al. Research progress of interaction force between mineral particles in coal slurry flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):48-55.
- [7] 曹世明, 曹亦俊, 马子龙, 等. 焦煤中微细粒嵌布黄铁矿的浮选脱除研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2019, 48(6):1366-1374.
- CAO S M, CAO Y J, MA Z L, et al. The flotation separation of fine pyrite locked in coking coal[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2019, 48(6):1366-1374.
- [8] 邱鸿鑫, 陈浙锐, 陈颂, 等. 基于XRD与XRF分析矿物质对浮选尾煤图像灰度特征影响研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):114-117.
- QIU H X, CHEN Z R, CHEN S, et al. Study on the influence of minerals on the gray characteristics of flotation coal image

- based on XRD and XRF[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):114-117.
- [9] 聂琪, 戈保梁, 张晋禄, 等. 微波助磨技术处理某钼矿[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):39-43.
- NIE Q, GE B L, ZHANG J L, et al. Microwave-assisted grinding of a molybdenum ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):39-43.
- [10] 许宁, 陶秀祥, 张星. 微波辐照对低阶煤的表面改性作用[J]. *化学工程师*, 2018, 32(5):68-70+74.
- XU N, TAO X X, ZHANG X. Surface modification effect of microwave irradiation on low rank coal[J]. *Chemical Engineer*, 2018, 32(5):68-70+74.
- [11] TANG L F, CHEN S J, WANG S W, et al. Exploration on the action mechanism of microwave with peroxyacetic acid in the process of coal desulfurization[J]. *Fuel*, 2018, 214:554-560.
- [12] 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 difficult-to-flotation coals[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2013, 42(4):625-630.
- [13] 郑长龙, 茹毅. 超声预处理对低阶煤浮选的影响[J]. *煤炭工程*, 2017, 49(5):125-127.
- ZHENG C L, RU Y. Effect of ultrasonic pretreatment on low rank coal flotation[J]. *Coal Engineering*, 2017, 49(5):125-127.
- [14] XU M D, XING Y W, GUI X H, et al. Effect of ultrasonic pretreatment on oxidized coal flotation[J]. *Energy Fuels*, 2017, 31(12):14367-14373.
- [15] 李椿楠, 李国峰, 刘立伟, 等. 搅拌磨机的研究及应用现状[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):110-117.
- LI C N, LI G F, LIU L W, et al. Research and application status of stirred mill[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):110-117.
- [16] 许宁, 陶秀祥. 高剪切搅拌对煤泥颗粒表面性质的影响[J]. *煤炭技术*, 2018, 37(12):325-327.
- XU N, TAO X X. Influence of high shear agitation on surface properties of coal slime[J]. *Coal Technology*, 2018, 37(12):325-327.
- [17] 刘杰, 刘炯天, 李延锋, 等. 细粒煤脱水的试验研究[J]. *选煤技术*, 2008(2):6-9.
- LIU J, LIU J T, LI Y F, et al. Experimental study on dewatering of fine coal[J]. *Coal preparation technology*, 2008(2):6-9.
- [18] 徐建平, 陈跃华, 彭晓琴, 等. 煤中黄铁矿硫团聚脱硫的主要影响因素[J]. *煤炭科学技术*, 2006(6):81-84.
- XU J P, CHENG Y H, PENG X Q, et al. Main factors influenced to desulfurization of pyrite in coal[J]. *Coal science and technology*, 2006(6):81-84.
- [19] 周子玉, 朱纯楚. 絮凝剂对煤泥浮选的影响试验研究[J]. *煤*, 2021, 30(11):4-6+45.
- ZHOU Z Y, ZHU C C. Experimental study on the effect of flocculants on coal slime flotation[J]. *Coal*, 2021, 30(11):4-6+45.
- [20] 于淑权. 疏水改性聚丙烯酰胺的制备及选择性絮凝-浮选[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):199-203.
- YU C Q. Preparation of hydrophobic modified polyacrylamide and study on selective flocculation-flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):199-203.
- [21] 李路路. 低阶煤酸洗表面改性对浮选的影响及其作用机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- LI L L. Effect of surface modification of low rank coal pickling on flotation and its mechanism[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [22] 朱一民. 2019年浮选药剂的进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):1-17.
- ZHU Y M. The development of flotation reagent in 2019[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):1-17.
- [23] 武乐鹏, 宋强, 张少飞, 等. 生物质柴油对朔州低阶煤的浮选研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):85-90.
- WU L P, SONG Q, ZHANG S F, et al. Study on flotation of Shuo zhou low-rank coal with bio-diesel[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):85-90.
- [24] JIA R H, HARRIS G H, FUERSTENAU D W. An improved class of universal collectors for the flotation of oxidized and/or low-rank coal[J]. *Int J Miner Process*, 2000, 58(1-4):99-118.
- [25] TIAN Q Z, ZHANG Y, LI G S, et al. Application of carboxylic acid in low-rank coal flotation[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2019, 39(1):44-53.
- [26] XIA W C, YANG J G. Enhancement in flotation of oxidized coal by oxidized diesel oil and grinding pretreatment[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2013, 33(6):257-265.
- [27] 王市委, 陶秀祥, 陈松降, 等. 低阶煤的油泡浮选研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):48-58.
- WANG S W, TAO X X, CHEN S J, et al. Development of oily bubble flotation research for low-rank coal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):48-58.
- [28] VAMVUKA D, AGRIDIOTIS V. The effect of chemical reagents on lignite flotation[J]. *Int J Miner Process*, 2001, 61(3):209-224.
- [29] XIA W C, NI C, XIE G Y. Effective flotation of lignite using a mixture of dodecane and 4-dodecylphenol (DDP) as a collector[J]. *International Journal of Coal Preparation and*

Utilization, 2016, 36(5):262-271.

[30] 张峰, 王怀法. 乳化捕收剂稳定性的探索及应用的研 究[J]. 矿产综合利用, 2019(6):55-59.

ZHANG F, WANG H F. Research and application of stability of emulsifying collector[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):55-59.

[31] LASKOWSKI J S, YU Z M. Oil agglomeration and its effect on beneficiation and filtration of low-rank/oxidized coals[J]. Int J Miner Process, 2000, 58(1-4):237-252.

[32] XIE W, CAO G, REN X, et al. Effect of flotation promoter on the rate of coal slime flotation[J]. Journal of Mining Science, 2014, 50(3):601-607.

[33] 杨丹, 王海锋, 黄志刚, 等. 纳米煤制备及其改善煤泥浮选的机理研究[J]. 矿产综合利用, 2021(2):70-76.

YANG D, WANG H F, HUANG Z G, et al. Preparation of nano coal and its mechanism of improvement on coal flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):70-76.

[34] 王澜, 艾光华, 罗丽芳, 等. 纳米技术浮选技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(1):29-32.

WANG L, AI G H, LUO L F, et al. Development of nano flotation technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral

Resources, 2020(1):29-32.

[35] 周绍奇, 伏少鹏, 卜祥宁, 等. 超声乳化煤油乳滴尺寸对泡沫性质及隐晶质石墨浮选的影响[J]. 矿产综合利用, 2020(2):182-187.

ZHOU S Q, FU S P, BO X N, et al. Effect of droplet size of ultrasonic emulsification kerosene emulsion on foam properties and the flotation of ccryptocrystalline graphite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):182-187.

[36] 梁冰, 韩苗苗, 韩继康, 等. 一种新型浮选柱发泡器生成气泡特性研究[J]. 矿产综合利用, 2020(3):190-196.

LIANG B, HAN M M, HAN J K, et al. Bubble generation characteristics of a new type of flotation column[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):190-196.

[37] XIA W C, WU F, JAISWAL S, et al. Chemical and physical modification of low rank coal floatability by a compound collector[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 610:125943.

[38] LI Y J, XIA W C, PENG Y L, et al. A novel coal tar-based collector for effective flotation cleaning of low rank coal[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 273:123172.

Application of Surface Modification and New Reagents in Low-Rank Coal Flotation under "Double Carbon Target"

Cheng Zhihong

(Coal Quality Management Center of Shanxi Lu'an Environmental Energy Development Company, Changzhi, Shanxi, China)

Abstract: The energy structure characteristics of "rich coal, poor oil and less gas" in China determine the main energy status of coal resources, but its occurrence conditions are poor. With the reduction of the reserves of high-quality coal resources, the development and utilization scale of low-grade coal is expanding year by year. While providing high-quality clean coal, it has gradually realized the green comprehensive utilization of coal resources. Low rank coal has large reserves, low metamorphic degree and complex impurity composition. It is very important for the efficient and clean utilization of low rank coal in China to realize the separation of low rank coal, especially the high-efficiency separation of fine-grained low rank coal. Aiming at the characteristics of strong hydrophilicity, large porosity and complex gangue composition and embedding characteristics of low-order coal, the improvement effect of low-order coal flotation through surface modification, reagent synthesis and compounding and adsorption characteristics was systematically discussed, and the future development direction of low-order coal flotation enhancement was predicted. It provides reference for the efficient and clean utilization of China's coal resources and the smooth implementation of the strategic goal of "double carbon".

Keywords: Low rank coal; double carbon; surface modification; flotation; adsorption