

MO 捕收剂对煤气化细渣浮选性能的影响

王鹏¹, 刘彦丽²

(1. 长治职业技术学院能源与安全工程系, 山西 长治 046000; 2. 大同大学煤炭工程学院, 山西 大同 037003)

摘要:这是一篇矿物加工工程领域的文章。煤气化细渣的综合利用是现阶段的一大发展方向。煤气化细渣孔隙发达且含氧基团丰富,使得煤油等传统捕收剂难以回收其中的残炭。将油酸甲酯和煤油复配得到的药剂 MO 进行浮选实验,并通过激光粒度仪、红外光谱分析、接触角分析、XPS 分峰拟合等手段进行机理探讨。结果表明,当 MO 药剂用量提高到 16 kg/t 时,尾矿烧失量降低到 7.12%,可燃体回收率超过 95.63%。MO 药剂引入了极性基团酯基,其可以降低煤油表面的界面张力,增强捕收剂在水中的分散作用,从而增加残炭颗粒与捕收剂液滴的接触面积与碰撞概率,进而提高残炭颗粒的疏水性和可浮性。通过接触角分析不同药剂作用下残炭表面的疏水性,解释其与精矿产率的关系。通过 XPS 分析说明,MO 与残炭表面的含氧官能团作用,能够在残炭的亲水位点形成有效的覆盖层,使得疏水部分朝外,降低了水化作用,增加了接触概率,增加该煤气化细渣的表面疏水性。MO 药剂的使用为煤气化固体废弃物的综合利用提供了一种新途径。

关键词:矿物加工工程;煤气化细渣;油酸甲酯;浮选;复配药剂;烧失量

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.002

中图分类号: TD94 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 05-0009-06

引用格式:王鹏,刘彦丽. MO 捕收剂对煤气化细渣浮选性能的影响[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 9-14.

WANG Peng, LIU Yanli. Effect of MO collector on coal gasification fine slag flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 9-14.

“富煤贫油少气”是中国的能源结构特点^[1],煤炭依旧占主导地位,其在能源和化工领域具有重要地位。煤气化渣是煤气化过程产生的副产物,我国每年产生大量的煤气化渣^[2],但其利用率极低,亟待开发利用。煤在气化产生的废渣主要由两种形式:一部分为气化炉底排出的粗渣,另一部分为煤气带出的细颗粒的细渣。其中,细渣占比约为 40%~60%,含碳量约 15%~50%^[3]。煤气化细渣是一种典型的疏水性差的煤基固体废物,主要由 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等灰质和残炭组成^[4]。煤气化细渣的高残炭特点限制其在建材、道路及回填等应用。因此,对残炭与灰质分离是实现气化细渣大宗利用与高附加值利用的关键^[5]。

利用浮选方法可有效对细粒级进行分选,已广泛用于煤、粉煤灰、气化渣等^[5-9]。传统捕收

剂,如煤油等,对煤气化细渣的浮选效果不佳^[10]。科研人员探索了多种方法来改善煤气化细渣的浮选效果,如磨矿预处理法、超声波预处理法、载体浮选法与捕收剂复配法等。

胡俊阳^[11]对气化渣进行磨矿预处理,当 D₉₀=123 μm 的情况下,得到烧失量为 85.07%、产率为 21.81% 的精矿。Wang 等^[12]应用超声波浮选工艺有效地实现了残炭的富集,相较于常规浮选,精矿烧失量提高了 16.54%,浮选完善指标提高了 12.60%;并且超声对捕收剂产生乳化效果,对煤气化细渣浮选的选择性产生有利作用。王晓波等^[13]利用载体浮选可降低药耗量,约 30%~50%,能够有效地降低成本,且产品质量更高,实现了气化细渣的高效回收利用。Fan 等^[14]利用废机油对煤气化细渣进行浮选,在废机油用量为 3 kg/t 时,得到烧失量为 88.86% 与回收率为

收稿日期: 2022-06-01

作者简介:王鹏(1978-),男,讲师,研究方向为煤气化渣选矿。

92.13% 的浮选精矿产品，且浮选尾矿的烧失量小于 5%，可直接用于建材生产，极大地提升了煤气化细渣的利用率。

采用含有极性基团药剂与煤油进行复配的方法在煤气化细渣的浮选中得到初步应用。Shi 等^[15]研究了油酸对煤气化细渣的作用效果，结果表明含有羧基等极性基团的捕收剂能够有效提升精矿的产率和残炭的回收率。但极性基团和捕收剂的联合使用对煤气化细渣的残炭回收的促进机理是复杂的^[16]。

极性基团与烃类油进行复配结合，不仅降低烃类捕收剂的药耗量，并且能够提升极性基团的利用功效。本研究将油酸甲酯和煤油以 1:1 的质量比配置为复配药剂 MO，探讨了其对煤气化细渣浮选的促进效果，并利用 XPS、FTIR 等分析方法与 MS 模拟方法分析了复配药剂的作用机理，实现煤气化细渣的高效利用，为达成“双碳目标”贡献力量。

1 气化渣样品

实验所用的煤气化细渣样品（简称 CGFS）来自于中国陕西榆林的气流床气化装置。将原样筛分至-0.5 mm 的 CGFS 后用于浮选实验。

1.1 粒度分析

表 1 为 CGFS 的粒度组成，原样的烧失量为 45.04%，粒径分布为-0.045 mm 的气化渣含量最多，残炭较多地集中于试样中的-0.074 mm 的微细粒，表明该样品中含有较多的易泥化的矿物质，这些矿物质在浮选过程中易进入精矿的产品中，造成精矿烧失量的下降，产品品质降低。

表 1 CGFS 的粒度组成				
Table 1 Particle size composition of CFFS				
粒径/mm	产率/%	烧失量/%	筛上累计/%	
			累计产率	累计烧失量
-0.5+0.25	25.60	46.86	25.60	46.86
-0.25+0.125	17.78	35.57	43.37	42.23
-0.125+0.074	14.94	55.65	58.32	45.67
-0.074+0.045	9.05	60.06	67.37	47.60
-0.045	32.63	39.74	100.00	45.04
总计	100.00	45.04		

1.2 工业分析与元素分析

表 2 为 CGFS 气化细渣样品的工业分析和元素分析实验结果。CGFS 烧失量分含量为 45.04%，

水分含量为 0.55%，碳含量为 86.08%，氧的含量为 12.21%。固定碳含量为 42.55%，说明 CGFS 样品中的含碳量较高，具有较高的分选价值。

表 2 CGFS 的工业分析和元素分析
Table 2 Proximate and elementary analysis of CGFS

工业分析/%				元素分析/%				
M _{ad}	LOI _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C	H	O	N	S
0.55	45.04	1.98	42.55	86.08	0.52	12.21	0.66	0.53

注：M_{ad}为CGFS空气干燥基的水分；LOI_{ad}为CGFS空气干燥基的烧失量；V_{ad}为CGFS空气干燥基的挥发分；FC_{ad}为CGFS空气干燥基的固定碳。

1.3 物相分析

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析对 CGFS 样品进行矿物组成测试，结果见图 1。

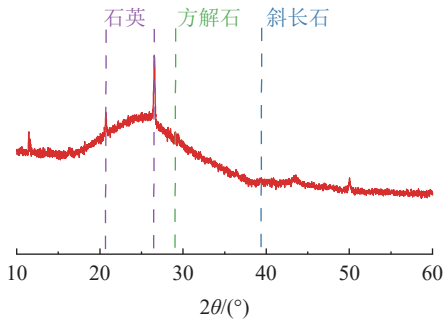


图 1 CGFS 的 XRD
Fig.1 XRD of CGFS

CGFS 中主要含有石英、方解石和斜长石等具有亲水性的矿物。由于其粒度较小，遇水易泥化，在浮选过程中形成夹带^[17]，造成烧失量较低并污染精矿产品。在 20~30°范围内的鼓包峰为非晶相的无定形炭，在样品中含量较高。

2 实验及测试方法

2.1 浮选实验

浮选实验采用 1 L 浮选槽的 XFD 浮选机进行浮选，矿浆浓度采取 80 g/L。以煤油、煤油与油酸甲酯质量比为 1:1 的复配药剂为捕收剂 MO，用量为 8、10、12、14、16 kg/t；起泡剂（仲辛醇）的用量保持在 7 kg/t。调浆后（以 1 800 r/min 的叶轮速度搅拌 2 min），加入捕收剂和仲辛醇，间隔时间分别为 120 s 和 30 s。气流速度为 1 L/min，收集泡沫浮选精矿产品，刮泡时间为 3 min。将精矿和尾矿过滤后于 80 ℃ 的烘箱中干燥至恒重，随后测定产品烧失量与产率，进而计算可燃体回收率以及浮选完善度。

2.2 捕收剂粒度测定

采用 Microtrac S3500 激光粒度分析仪对煤油和 MO 药剂进行粒度分析。分析介质为去离子水, 分别量取捕收剂 0.1 mL 放于定量水中, 搅拌后进行测量, 时间为 3 min。

2.3 FTIR 分析

根据文献^[18]制备了烧失量>80%的残炭样品(简称 UC)。采用 Thermo Scientific Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对实验所用 UC 及两种捕收剂理前后样品的 CGFS 样品进行测试。

2.4 XPS 分析

采用 X 射线光电子能谱仪对各样品进行测试。对 C1s 扫描谱图分峰拟合, 得到其表面疏水基团的比例。按浮选实验比例在烧杯中分别加入两种捕收剂与 UC 搅拌后烘干。

2.5 接触角分析

烧杯中加入不同剂量的捕收剂与 UC 搅拌后烘干, 于 50 MPa 条件下压片 90 s。采用 DSA100 接触角测量仪测量接触角, 测试三次取平均值。

3 结果与讨论

3.1 煤油对 CGFS 的浮选实验结果

以煤油为捕收剂、仲辛醇为起泡剂, 不同的捕收剂用量下的对 CGFS 煤气化细渣炭/灰浮选分离实验结果见图 2。

在起泡剂仲辛醇的用量固定时(7 kg/t), 随煤油用量的增加, 精矿烧失量、精矿产率和可燃体回收率持续增加, 尾矿烧失量不断下降。当煤油用量由 8 kg/t 增加至 16 kg/t 时, 精矿烧失量提高至 66.00%; 尾矿烧失量由 41.49% 降至 26.98%, 降低约 15%; 可燃体回收率可达 67.50%。采用常规捕收剂煤油对 CGFS 样品进行浮选能够实现一定的炭/灰分离效果。

3.2 MO 药剂对 CGFS 的浮选实验结果

以 MO 药剂为捕收剂、仲辛醇为起泡剂, 不同捕收剂用量下对 CGFS 煤气化细渣炭/灰浮选分离实验结果见图 3。

在起泡剂仲辛醇的用量固定时(7 kg/t), 随 MO 药剂用量的增加, 精矿的烧失量先增加后降低, 尾矿的烧失量持续下降, 精矿产率和可燃体回收率持续增加。当捕收剂用量从 8 kg/t 增加至 16 kg/t 时, 尾矿烧失量由 38.02% 降至 7.12%, 降

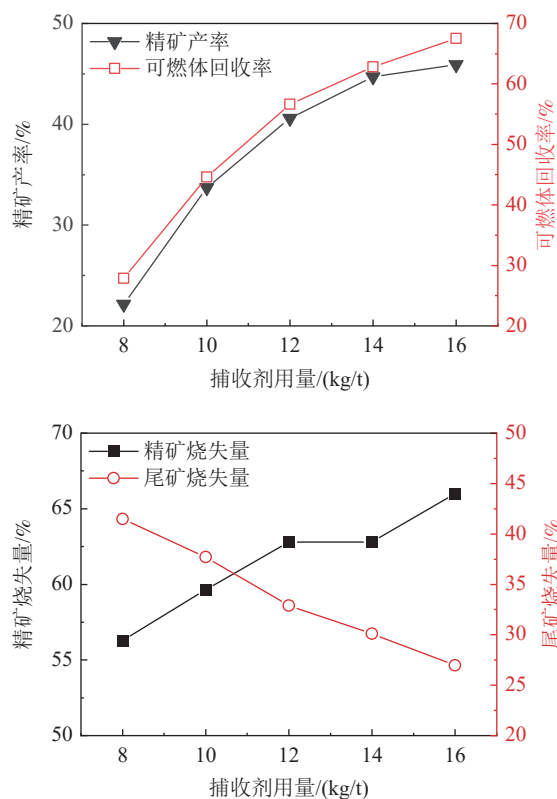


图2 煤油对 CGFS 的浮选实验结果
Fig.2 Flotation results of CGFS by kerosene

低约 31%, 可燃体回收率可以达到 95.63%, 比煤油提升约 28%, 作用效果明显。

相较于单一煤油捕收剂, MO 药剂能够有效地提升 CGFS 的残炭回收率, 浮选促进作用明显, 能够达到良好的炭/灰分离效果。

4 机理分析

4.1 捕收剂性能分析

4.1.1 粒径分析

捕收剂粒径分布与其分散性有关, 分散性越好, 矿浆中分散的微小粒子越多, 药剂与颗粒的碰撞概率越大。煤油、MO 药剂的油滴粒度微分/积分分布图见图 4。煤油的 D_{50} 为 24.12 μm , 而 MO 药剂的 D_{50} 为 15.71 μm , 其油滴更小更均匀。MO 相较于煤油, 增加亲水的官能团-COO-, 降低了药剂表面的界面张力和与矿粒作用时需要克服的能垒, 更为容易的粘附于颗粒表面。

煤油与 MO 粒径均分布在 2~120 μm , 但 MO 乳化油滴分布更为均匀, 可与更多的 GCFS 发生作用并增加了接触面积, 提高了煤油的作用活性, 使得精矿产率及可燃体回收率提高。

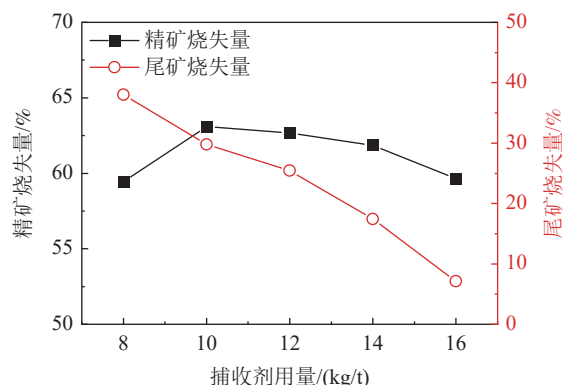
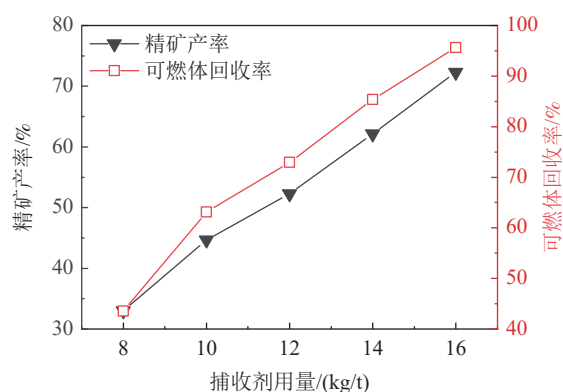


图3 MO 药剂对 CGFS 的浮选实验结果
Fig.3 Flotation results of CGFS by MO

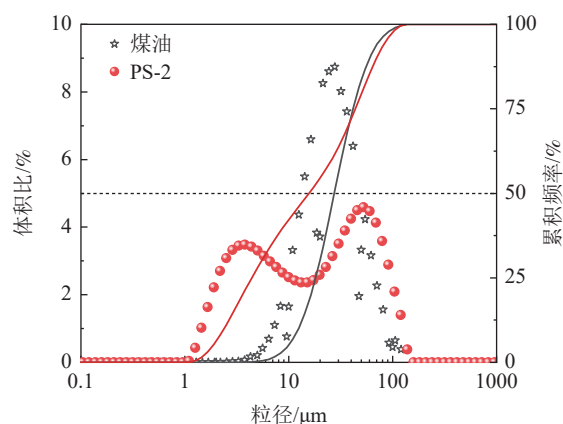


图4 两种捕收剂在水溶液中的粒径分布
Fig.4 Particle size of two collectors

4.1.2 FTIR 分析

图5为煤油与MO药剂的红外光谱图。

MO在波数 1744.3 cm^{-1} 处为酯基的C=O的伸缩振动、 1196.6 、 1169.1 cm^{-1} 为C-O-C的非对称伸缩振动双分裂吸收峰。相较于煤油，MO药剂引入了酯基，增加了表面的极性基团含量，有效地增强捕收剂的分散性，使液滴分布更为均匀。

4.2 接触角分析

接触角能够直观反映样品表面疏水性，接触

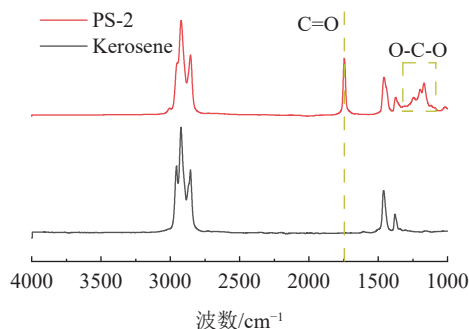


图5 两种捕收剂的FT-IR
Fig.5 FT-IR of two collectors

角越大，疏水性越好。图6为在不同捕收剂用量下接触角的测量结果。

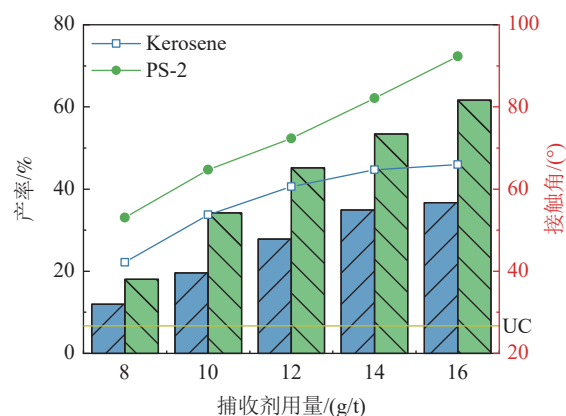


图6 接触角测量结果
Fig.6 Measurement results of contact angle

UC的接触角为 26.72° ，说明煤气化细渣的可浮性很差。在按不同剂量的捕收剂处理过后的样品接触角均大于UC。随着捕收剂用量的增加，样品的接触角不断增加且变化趋势一致。其中，MO处理后样品的接触角相较于煤油更大，说明其与残炭表面的亲水性含氧官能团发生作用，增强了UC的疏水性，提升了浮选效果。这与两者精矿产率变化趋势是一致的。

4.3 XPS与FTIR分析

通过C1s的分峰拟合与官能团含量分析得到结果见图7和表3。

C1s分峰结果说明，UC的表面含氧量较高，约31%。主要为C-OH（羟基）和C-O-C（醚键）。捕收剂处理后的疏水官能团含量明显增加，说明捕收剂能够掩蔽含氧官能团，增加疏水性，提高浮选效率；而-COO-略有上升，说明MO吸附在UC表面。MO相较于煤油提升效果更好，说明酯基的加入与UC表面的含氧官能团作

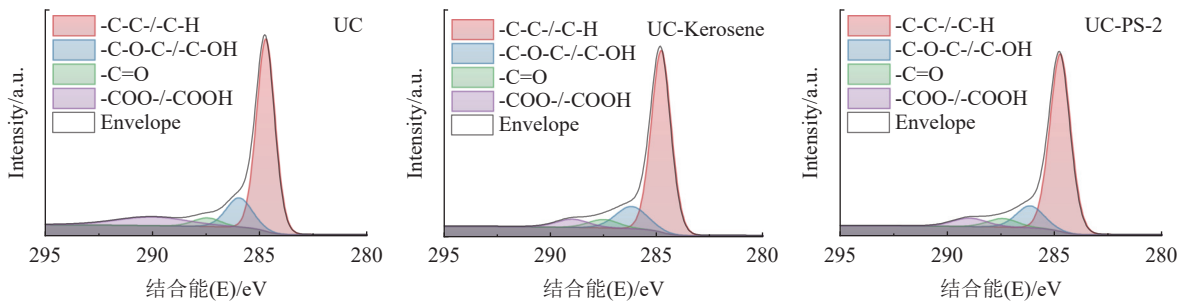


图 7 XPS 的 C1s 分峰拟合
Fig.7 C1s peak fitting of XPS

表 3 含氧基团的含量及形式
Table 3 Content analysis of functional groups

结合能/eV	官能团	含量/%		
		UC	煤油处理后	MO处理后
284.8	C-C/C-H	68.69	74.82	76.34
286.1	C-O	14.80	14.45	12.45
287.5	C=O	4.56	5.22	5.29
289.0	COO-	11.95	5.51	5.92

用，使得疏水部分朝外，降低了水化作用，增加了接触概率，降低了表面亲水性。

5 结 论

(1) 实验证明了油酸甲酯与煤油的复配得到的捕收剂 MO 能够有效地提升可燃体回收率并降低尾矿烧失量。当 MO 用量为 16 kg/t 时，可燃体回收率可达到 95.63%，效果明显；尾矿烧失量为 7.12%，满足建材材料、矿井回填等应用需求。

(2) MO 药剂引入了酯基，降低了捕收剂-水的界面张力，增强了捕收剂的分散性使液滴分布更为均匀。

(3) 接触角结果与 XPS 结果表明，酯基的引入，可在残炭的亲水位点形成有效的覆盖层，降低了水化作用，增加该残炭颗粒的表面疏水性，提升了浮选效果。

参考文献：

[1] 程志红. “双碳目标”下表面改性与新型药剂在低阶煤浮选中的应用[J]. 矿产综合利用, 2022(2):15-21.
CHENG Z H. Application of Surface modification and new reagents in low-rank coal flotation under "double carbon target"[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):15-21.
[2] 王学斌, 于伟, 张韬, 等. 基于粒度分级的煤气化细渣特性分析及利用研究[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3):61-69.

WANG X, YU W, ZHANG T, et al. Characteristic analysis and utilization of coal gasification fine slag based on particle size classification[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3):61-69.
[3] Guo F, Zhao X, Guo Y, et al. Fractal analysis and pore structure of gasification fine slag and its flotation residual carbon[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 585:124148.
[4] 肖永丰. 粉煤灰提取氧化铝方法研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):156-162.
XIAO Y F. Study on the methods of leaching alumina from fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):156-162.
[5] Cao X, Kong L, Bai J, et al. Effect of water vapor on viscosity behavior of coal slags with high silicon-aluminum level under gasification condition[J]. Fuel, 2020, 260:116351.
[6] 张旭, 于昭仪, 何亚群, 等. 吡啶类离子液体在褐煤反浮选中的应用[J]. 矿产综合利用, 2022(2):116-120.
ZHANG X, YU S Y, HE Y Q, et al. Application of pyridyl ionic liquids in the reverse flotation of shengli lignite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):116-120.
[7] 卢天燊, 邓政斌, 刘志红, 等. 高灰难选煤泥分级浮选降灰实验研究[J]. 矿产综合利用, 2022(2):142-149.
LU T J, DENG Z B, LIU Z H, et al. Experimental study on deashing of high ash and refractory coal slime by classification flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):142-149.
[8] 张帅, 李亚, 牛艳萍, 等. 某片麻岩鳞片石墨矿浮选实验研究[J]. 矿产综合利用, 2022(2):111-115.
ZHANG S, LI Y, NIU Y P, et al. Flotation test of a gneiss scale graphite ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):111-115.
[9] 梁艳男, 王海楠, 周若谦, 等. 浮选微泡调控及其作用机制的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022(2):158-166.
LIANG Y N, WANG H N, ZHOU R Q, et al. Investigation advances on regulation and mechanism of microbubbles in flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):158-166.

- [10] 朱一民. 2020 年浮选药剂的进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):102-118.
- ZHU Y M. Development of flotation reagent in 2020[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):102-118.
- [11] 胡俊阳. 北方某煤气化炉渣的综合利用研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
- HU J Y. Study on the comprehensive utilization of a coal gasification slag in the north[J]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [12] Wang W, Liu D, Tu Y, et al. Enrichment of residual carbon in entrained-flow gasification coal fine slag by ultrasonic flotation[J]. *Fuel*, 2020, 278:118195.
- [13] 王晓波, 符剑刚, 赵迪, 等. 煤气化细渣载体浮选提质研究[J]. *煤炭工程*, 53(1): 155-159.
- WANG X B, FU J G, ZHAO D, et al. Study on flotation and quality improvement of gasified fine slag carrier[J]. *Coal Engineering*, 53(1): 155-159
- [14] Fan G, Zhang M, Peng W, et al. Clean products from coal gasification waste by flotation using waste engine oil as collector: Synergetic cleaner disposal of wastes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 286:124943.
- [15] Shi D, Zhang J, Hou X, et al. Adsorption mechanism of a new combined collector (PS-1) on unburned carbon in gasification slag[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 818:151856.
- [16] Zhou W, Jiang L, Liu X, et al. Molecular insights into the effect of anionic-nonionic and cationic surfactant mixtures on interfacial properties of oil-water interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022: 128259.
- [17] 包永红, 张义, 陈警卫, 等. 脉石矿物在细粒煤浮选过程的夹带回收特性研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(6):20-25.
- BAO Y H, ZHANG Y, CHEN J W, et al. Study on entrainment recovery characteristics of gangue minerals in flotation process of fine coal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(6):20-25.
- [18] Miao Z, Guo Z, Qiu G, et al. Synthesis of activated carbon from high-ash coal gasification fine slag and their application to CO₂ capture[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 50:101585.

Effect of MO Collector on Coal Gasification Fine Slag Flotation

WANG Peng¹, LIU Yanli²

(1.Department of Energy and Safety Engineering, Changzhi Vocational Technical College, Changzhi 046000, Shanxi, China; 2.College of Coal Engineering, Datong University, Datong 037003, Shanxi, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. Comprehensive utilization of coal gasification fine slag is a major development direction at present. Coal gasification fine slag has developed pores and rich oxygen groups, which makes it difficult for kerosene and other traditional collectors to recover the residual carbon. Flotation experiments were carried out on the compound MO of methyl oleate and kerosene, and the mechanism was discussed by means of laser particle size analyzer, FTIR, contact angle, and XPS. The results show that when the dosage of MO is increased to 16 kg/t, the loss on ignition of tailings is reduced to 7.12%, and the recovery of combustible is more than 95.63%. MO introduced polar group ester group, which can reduce the interfacial tension of kerosene surface, enhance the dispersing effect of collector in water, so as to increase the contact area and collision probability of carbon residue particles and collector droplet, and improve the hydrophobicity and floatability of carbon residue particles. The hydrophobicity of carbon residue was analyzed by contact angle and the relationship between the hydrophobicity and the rate of fine mineral was explained. XPS shows that the interaction between MO and oxygen-containing functional groups on the surface of the carbon residue can form an effective covering layer at the hydrophilic water level point of the carbon residue, which makes the hydrophobic part outward, reduces the hydration, increases the contact probability, and increases the surface hydrophobicity of the coal gasification fine slag. The use of MO agent provides a new way for comprehensive utilization of solid waste from coal gasification.

Keywords: Mineral processing engineering; Coal gasification fine slag; Methyl oleate; Flotation; Compound agent; Ignition loss