

羧酸对低阶煤泥浮选的促进作用研究

王晖¹, 李志红¹, 樊民强¹, 高建川²

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 山西焦煤集团有限责任公司
煤炭洗选加工部, 山西 太原 030024)

摘要: 低阶煤表面含氧量高, 表面疏水性差, 柴油难以在煤表面高效吸附, 药剂消耗量大, 浮选效果不理想。将柴油与羧酸类的油酸、月桂酸、正癸酸、正辛酸复配对大同侏罗纪低阶煤进行浮选实验, 基于煤样的表面性质对复配药剂的作用机理进行研究。结果表明: 除正辛酸外, 油酸、月桂酸、正癸酸的加入均会有效提高实验的浮选效果, 油酸、月桂酸的提升效果最明显, 相比于单独使用柴油在达到同等的浮选效果时节油率可达50%。此外油酸、月桂酸的加入可有效增加煤样表面的接触角, 使煤样更疏水, 正癸酸的效果弱于油酸与月桂酸。10%质量分数的四种羧酸与柴油的复配药剂中以油酸的复配药剂在矿浆中的分散粒径最小, 月桂酸次之; 且通过XPS分析, 发现油酸的加入可有效增加煤样的C-C,C-H疏水性含氧官能团, 降低C-O亲水性含氧官能团。药剂的分散性有效改善以及药剂作用后煤样的亲水性减弱, 疏水性增强使浮选效果得到提升。

关键词: 低阶煤; 浮选; 复配药剂; 羧酸; 接触角; 药剂分散; 含氧官能团

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.009

中图分类号: TD985;TD94 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)02-0045-07

我国低阶煤储量丰富, 褐煤(占比12.76%)、长焰煤(占比12.52%)、不黏煤(占比13.8%)、弱黏煤(占比1.74%)等低变质程度煤占已探明煤炭资源量的50%左右^[1]。但低阶煤表面含氧官能团多, 表面疏水性差, 传统烃类油捕收剂难以在煤表面高效吸附, 药剂消耗量大, 浮选效果不理想^[2]。针对低阶煤的表面性质, 探索开发适宜的浮选药剂, 是低阶煤浮选技术的研究方向。

近年来, 众多研究者分别通过药剂与煤的作用机理^[3], 酯类与传统捕收剂复配^[4], 表面活性剂与传统捕收剂复配^[5], 羧酸与传统捕收剂复配等^[6]角度对低阶煤浮选药剂进行了研发, 取得了

大量研究成果。本文以晋华宫选煤厂大同侏罗纪-0.5 mm煤泥为对象, 基于对煤泥表面性质的研究, 将油酸、月桂酸、正癸酸、正辛酸与柴油按不同质量比进行复配, 通过实验室浮选实验, 探究其对低阶煤浮选的促进作用, 以期为高效药剂研发及低阶煤提质利用奠定基础。

1 实验部分

1.1 试样

本实验所用煤样采自晋华宫选煤厂大同侏罗纪-0.5 mm原生煤泥。试样的工业分析及元素分析见表1。

表1 试样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

工业分析	空干基水分M _{ad} /%	空干基灰分A _{ad} /%	挥发分V _{ad} /%	固定碳FC _{ad} /%	
数值	2.80	23.98	23.70	49.52	
元素分析	C/%	H/%	N/%	O/%	S/%
数值	62.20	3.37	0.72	7.96	1.07

收稿日期: 2021-03-11

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目(201801D121054)

作者简介: 王晖(1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为煤泥浮选药剂。

通信作者: 李志红(1970-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为矿物浮选。

实验煤样属于弱黏结煤，变质程度较低。由表 1 可知，试样的平均灰分为 23.98%，属中等灰分；氧含量在元素组成中较高，达 7.96%。煤样表面较多含氧基团的存在将使其具有较强的亲水性。

依据 GB/T 477-2008《煤炭筛分实验方法》对煤样进行粒度分析，结果见表 2。

表 2 煤样的粒度组成

Table 2 Particle size composition of coal sample

粒级/mm	产率/%	灰分/%	筛上累计	
			产率/%	灰分/%
0.25~<0.50	23.16	15.93	23.16	15.93
0.125~<0.25	33.81	18.36	56.97	17.37
0.074~<0.125	11.20	25.83	68.17	18.76
0.045~<0.074	7.40	27.20	75.57	19.59
0~<0.045	24.43	38.74	100.00	24.27
总计	100.00	24.27		

由表 2 可以看出，实验煤样中适合浮选的 0.074~0.25 mm 粒级累计产率为 45.01%；粒度相对较粗的 0.25~0.5 mm 粒级含量为 23.16%，灰分 15.93%。随着粒级的减小煤泥灰分增加。试样中的 -0.074 mm 微细粒含量比较高，为 31.83%，灰分 36.06%，表明原煤样中含有较多的易泥化矿物质，这些矿物质在浮选过程中容易进入精煤产品中，造成精煤灰分的增加。

1.2 煤样的 XRD 分析

X 射线衍射仪 (XRD) 是采用单色 X 射线为衍射源，一般可以穿透物体，验证其内部结构，获得矿物的成分。采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析矿物成分，将小浮沉后的 +1.6 g/cm³ 试样研磨至小于 5 μm，将样品平铺于载玻片，放入仪器调整参数进行测量。图 1 为实验煤样的 XRD。

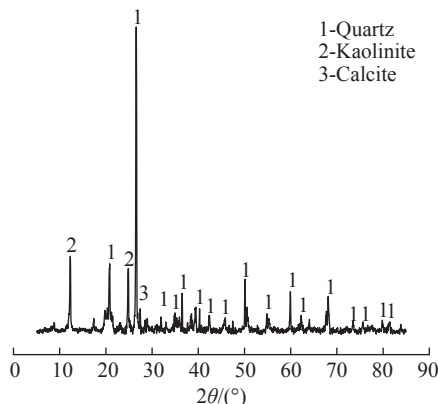


图 1 实验煤样的 XRD

Fig.1 XRD spectrum of test coal sample

由图 1 可知，实验煤样中的矿物质类型主要是石英，高岭石含量居中，夹杂着少量方解石，这些矿物具有较强亲水性，特别是高岭石，属黏土类矿物，遇水极易泥化，形成灰分较高、粒度细小的微粒，浮选中易混入精煤产品，污染精煤。

2 实验方法

2.1 浮选实验

浮选实验采用 XFDIII-1.0L 单槽浮选机（叶轮搅拌速度 1800 r/min，充气量 0.25 m³·m⁻²·min⁻¹）、多功能真空过滤机、马弗炉等。所用药剂有油酸、月桂酸、正癸酸、正辛酸、柴油、仲辛醇。其中月桂酸（熔点 44 °C）、正癸酸（熔点 31.5 °C）在常温下为固态，不可单独作为捕收剂，柴油及柴油与油酸、月桂酸、正癸酸、正辛酸复配药剂作为捕收剂，仲辛醇作为起泡剂。实验药剂的性质见表 3。

表 3 实验药剂
Table 3 Testing potion

类型	名称	分子式	规格
烃类油	柴油		试剂纯
	油酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	试剂纯
	月桂酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	试剂纯
羧酸	正癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	试剂纯
	正辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	试剂纯
起泡剂	仲辛醇	C ₈ H ₁₈ O	试剂纯

浮选实验：试样加入自来水配制为浓度 100 g/L 的矿浆，调浆 2 min，之后加入捕收剂，搅拌 2 min，再加入起泡剂，10 s 后打开进气阀门，并开始刮泡，刮泡时间为 3 min。

实验以精煤产率、精煤灰分、尾煤灰分、可燃体回收率为标准评价其浮选性能。

2.2 接触角分析

接触角的值是煤表面疏水性的直观体现，接触角越大越疏水。测试采用 DSA100 接触角测量仪，分别取 0.3 g 小浮沉后的 -1.6 g/cm³ 煤样和质量分数为 10% 的四种羧酸与柴油的复配药剂浮选后的精煤，在 10 MPa 条件下压片 90 s。取薄片放于 DSA 接触角置物台。悬针与去离子水连通，操作软件控制液滴体积，薄片与液滴接触的过程由计算机系统连接 CCD 摄像机记录，通过系统图像分

析得到接触角结果，测试三次取平均值。

2.3 捕收剂粒度测定

捕收剂的分散性越好，它在矿浆中分散的微小粒子越多，药剂与颗粒的碰撞概率越大。采用 Microtrac S3500 激光粒度分析仪对 10% 质量分数的四种羧酸与柴油的复配药剂进行粒度分析。分析介质为去离子水，取捕收剂 0.1mL 放于定量水中，搅拌后开始测量，时间为 3 min。

2.4 XPS 测试

XPS 即 X 射线光电子能谱，其原理是由于不

同元素具有不同的电子结合能，根据光电子吸收峰，就可鉴定出样品中存在的元素，并通过对 C1S 分峰拟合可以确定其含氧官能团种类以及其含量。采用 X 射线光电子能谱仪 ESCALAB 250Xi 对原煤以及适量油酸处理后的原煤做了测试。

3 结果分析

3.1 柴油浮选实验结果

以柴油为捕收剂、仲辛醇为起泡剂，不同药剂用量下的煤泥浮选实验结果见表 4。

表 4 柴油浮选实验结果
Table 4 Results of conventional flotation test

捕收剂	药剂用量/(g·t ⁻¹)		产品指标/%			
	仲辛醇	精煤产率	精煤灰分	尾煤灰分	可燃体回收率	浮选完善指标
3000	200	76.32	7.82	79.20	93.46	69.33
2000	200	75.53	7.87	75.75	92.14	67.85
1000	200	73.44	7.32	72.24	90.23	68.34
3000	100	76.90	8.36	80.43	93.97	68.26
2000	100	76.37	7.72	78.62	93.31	69.22
1000	100	71.33	7.26	68.49	87.98	67.12
1000	50	58.33	6.95	48.04	71.48	54.64
500	100	64.21	7.10	54.80	78.67	59.79
500	50	43.09	6.39	38.03	53.35	42.06

由表 4 可以看出，固定仲辛醇用量 100 g/t 时，增加捕收剂柴油的用量，精煤产率、精煤灰分、可燃体回收率以及浮选完善指标随之增加。柴油用量为 2000 g/t，精煤可燃体回收率达到 90% 以上。同样，固定柴油用量为 1000 g/t 时，增大起泡剂仲辛醇用量，精煤产率、精煤灰分、可燃体回收率以及浮选完善指标亦随之增加。欲使精煤可燃体回收率达到 90%，仲辛醇用量需提高至 200 g/t。

3.2 复配药剂的浮选实验结果

以不同质量分数的四种羧酸与柴油进行复配。以复配药剂为捕收剂（500 g/t），仲辛醇（100 g/t）为起泡剂进行浮选实验，浮选实验结果见图 2~5。

羧酸质量分数对精煤产率的影响见图 2。

由图 2 可知，对于油酸，随着其质量分数的增大，精煤产率显著增大，质量分数大于 10%，精煤产率保持稳定；对于月桂酸，随着质量分数的增大，精煤产率先增高后降低，在质量分数 20% 时，精煤产率最高；对于正癸酸，随着质量

分数的增大，精煤产率逐渐增大，但增长幅度远小于油酸和月桂酸；对于正辛酸，其质量分数的变化对精煤产率基本无影响。

羧酸质量分数对精煤灰分的影响见图 3。

由图 3 可知，与对照组相比，四种不同质量分数羧酸的加入都会提高试样的精煤灰分，其中

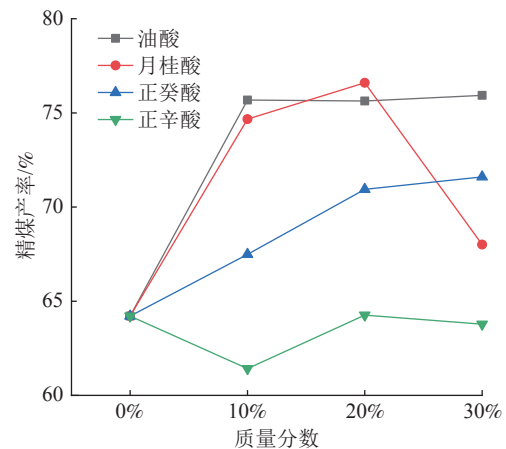


图 2 羧酸质量分数对精煤产率的影响
Fig.2 Effect of carboxylic acid content on the yield of refined coal

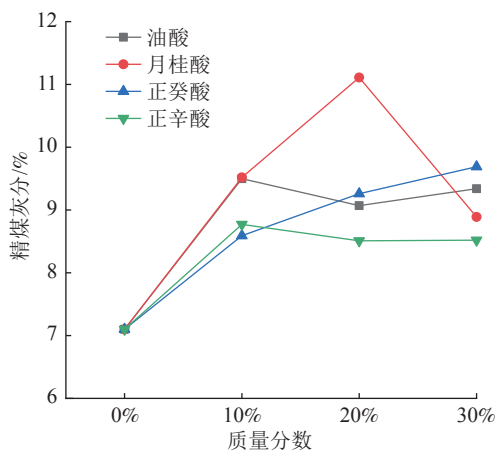


图3 羧酸质量分数对精煤灰分的影响

Fig.3 Effect of carboxylic acid mass fraction on ash content of clean coal

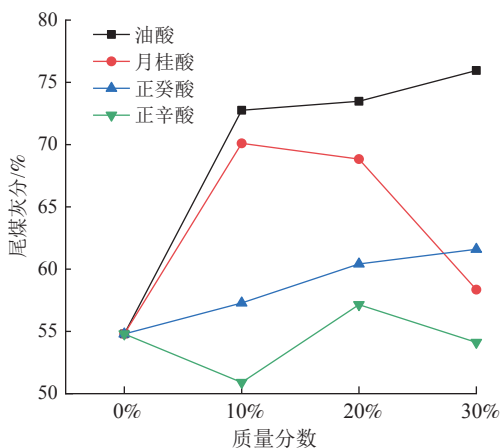


图4 羧酸质量分数对尾煤灰分的影响

Fig.4 Effect of carboxylic acid mass fraction on ash content of tail coal

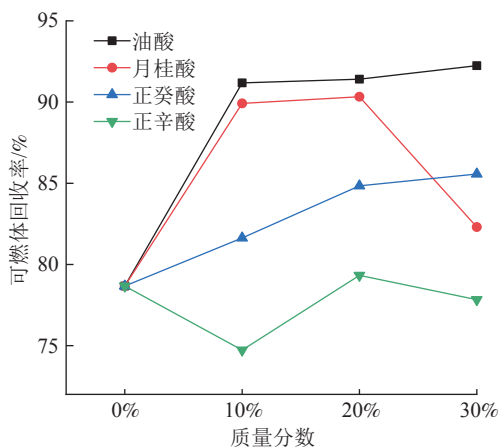


图5 羧酸质量分数对可燃体回收率的影响

Fig.5 Effect of carboxylic acid mass fraction on fuel recovery

以 20% 质量分数的月桂酸增长最大，可达 11.11%，其余虽有增长，但都小于 10%。

羧酸质量分数对尾煤灰分的影响见图 4。

由图 4 可知，随着质量分数的增大，油酸、正癸酸的加入都会提升试样的尾煤灰分，油酸的增长幅度远高于正癸酸；对于月桂酸，随着其质量分数的增大，尾煤灰分先增高后降低，但都高于对照组；不同质量分数的正辛酸的加入对尾煤灰分影响较小。

羧酸质量分数对可燃体回收率的影响见图 5。

由图 5 可知，与对照组相比，油酸、月桂酸、正癸酸的加入均会显著提高可燃体回收率，随着质量分数的增大，油酸、正癸酸逐渐增加，但正癸酸的效果远小于油酸，而月桂酸先增高后降低；正辛酸的加入并没有提高其可燃体回收率，反而有所降低，当其质量分数 20% 时效果与对照组相当。

综合四种羧酸复配药剂，因正癸酸碳链短，其本身亲水性强，因此除正辛酸外，油酸、月桂酸、正癸酸的加入均会有效提高实验的浮选效果，油酸的提升效果远高于正癸酸。对于月桂酸，当其质量分数较小时效果比较明显，质量分数增大浮选效果反而下降，其原因是 30% 质量分数的月桂酸复配药剂在常温下是固态，需水浴 30 °C 加热至溶解，使用时矿浆温度低，其会有一定的凝固。

复配药剂的羧酸质量分数以 10% 较为适宜。当油酸用量 500 g/t 时，其精煤产率、精煤灰分、尾煤灰分、可燃体回收率分别为 75.68%、9.5%、72.76%、91.18%，浮选指标优于单独使用柴油药剂用量 1000 g/t 的效果，节油率可达 50%。

3.3 接触角结果分析

接触角测量结果见图 6，从图中可以看出，小浮沉-1.6 g/cm³ 煤样（对照组）的接触角为 70.0°，除添加 10% 质量分数的正辛酸外其余药剂的添加均会使试样的接触角不同程度的增大，其中 10% 质量分数的油酸和月桂酸接触角相近，分别为 80.7°、80.4°。这是因为药剂与煤样表面的亲水性含氧官能团作用，使试样的疏水性增强，从而提升浮选效果。接触角测试结果与浮选实验结果一致。

3.4 复配捕收剂在水中的分散粒径分析

复配捕收剂在水中的分散粒径、中位径 D₅₀ 测试结果见图 7、表 5。可以看出，柴油以及四种羧

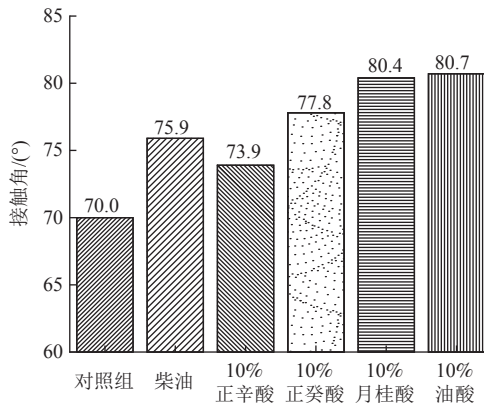


图6 不同方式药剂处理后煤样的接触角变化
Fig.6 Change of contact angle of coal sample after different chemical treatment methods

酸复配药剂基本均为单峰分布。除 10% 质量分数正辛酸的分散粒径与柴油接近外，10% 油酸、10% 月桂酸、10% 正癸酸的分散粒径均小于柴油，结合中位径 D_{50} 数据 10% 油酸 ($D_{50}=46.07 \mu\text{m}$)、10% 月桂酸 ($D_{50}=56.01 \mu\text{m}$)、10% 正癸酸 ($D_{50}=$

63.84 μm)、10% 正辛酸 ($D_{50}=68.74 \mu\text{m}$)、柴油 ($D_{50}=72.75 \mu\text{m}$) 可以看出 10% 油酸的分散粒径改变最为明显，表现为粒度小且粒度分布集中，月桂酸次之。这与浮选实验中 10% 油酸优于其他羧酸复配捕收剂结果一致。这表明捕收剂在矿浆中的分散粒径与其捕收能力密切相关，在矿浆中的分散粒径越小，浮选的效果越好。

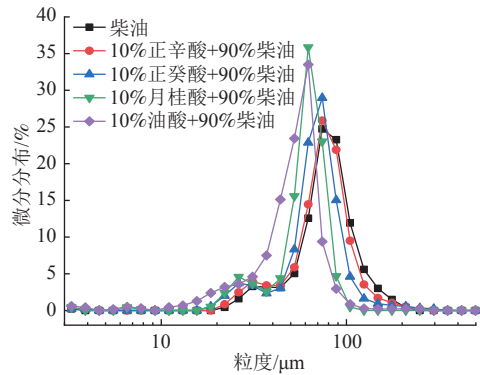


图7 捕收剂的粒径分布
Fig.7 Particle size distribution of collector

表5 捕收剂中位径测试结果

Table 5 Test results of median diameter of collector

药剂	柴油	10%正辛酸+90%柴油	10%正癸酸+90%柴油	10%月桂酸+90%柴油	10%油酸+90%柴油
粒径/ μm	72.75	68.84	63.84	56.01	46.07

3.5 XPS 结果分析

图8和图9为油酸处理前后的C1s分峰谱拟合结果。表6为油酸作用前后煤样表面官能团含量的变化情况。

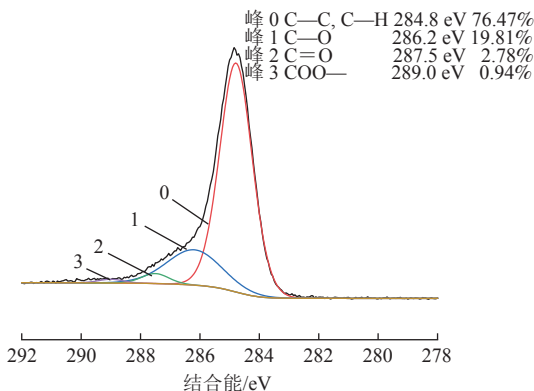


图8 实验煤样的C1s分峰拟合曲线
Fig.8 Fitting curve of C1s peak of test coal sample

可以看出，实验煤样碳元素存在形式有四种：C-C,C-H(结合能 284.8 eV); C-O(结合能 286.2 eV); C=O(结合能 287.5 eV); COO-(结合能 290.0 eV)。对于煤炭浮选过程中起主要作用的疏水性基

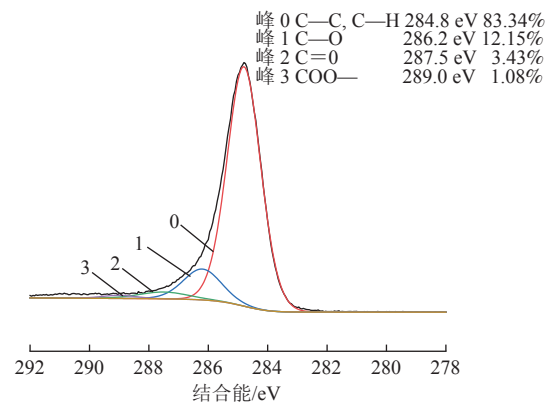


图9 油酸处理后煤样的C1s分峰拟合曲线
Fig.9 C1s peak fitting curve of coal samples treated with oleic acid

表6 油酸处理前后官能团含量对比

Table 6 Comparison of functional group content before and after oleic acid treatment

结合能/eV	碳元素存在形式	加药前含量/%	加药后含量/%
284.8	C-C,C-H	76.47	83.34
286.2	C-O	19.81	12.15
287.5	C=O	2.78	3.43
290.0	COO ⁻	0.94	1.08

团为 C-C 和 C-H, 亲水性基团为 C-O、C=O 或者 COO-。油酸处理后, C-C 及 C-H 疏水性官能团含量增加 6.87%, C-O 亲水性官能团含量减少 7.66%, 改变明显, 表明油酸与煤样表面的 C-O 作用强烈, 在 C-O 上的掩蔽作用强, 使煤样的亲水性减弱, 疏水性增强。

4 结 论

(1) 低阶煤表面含氧量高, 表面疏水性差, 柴油难以在煤表面高效吸附, 药剂消耗量大。当柴油用量 1000 g/t, 仲辛醇用量 100 g/t 时, 其精煤产率、精煤灰分、尾煤灰分、可燃体回收率分别为 71.33%、7.26%、68.49%、87.98%。当柴油用量超过 1000 g/t 时, 药剂用量的增大并不能有效提升其捕收性, 但是其选择性有了良好的提升。

(2) 四种羧酸中除正辛酸外, 油酸、月桂酸、正癸酸的加入均会有效提高实验的浮选效果, 油酸的提升效果远高于正癸酸, 月桂酸在质量分数较小时提升效果比较明显, 其中 10% 质量分数的油酸、月桂酸的药剂用量在 500 g/t 时, 效果甚至优于单独使用柴油 1000 g/t 的用量, 节油率可达 50%。

(3) 四种羧酸中油酸、月桂酸的加入可以有效增加煤样表面的接触角, 使煤样更疏水, 此外 10% 质量分数的四种羧酸与柴油的复配药剂中以油酸的复配药剂在矿浆中的分散粒径最小, 月桂酸次之。油酸的加入可有效增加煤样的 C-C、C-H 疏水性含氧官能团, 降低 C-O 亲水性含氧官能团。药剂的分散性有效改善以及药剂作用后煤样的亲水性减弱, 疏水性增强使浮选效果得到提升。

(4) 油酸碳链长、极性高, 其本身具有很强的疏水性, 与柴油复配后, 复配药剂中极性成分作用于煤表面极性位点, 而柴油中的非极性成分作用于煤表面非极性位点, 两种成分相互协同, 增大煤表面疏水面积, 提升浮选效果。因而选用

类似的药剂或以此药剂复配为捕收剂对浮选而言或许积极、有效。

参考文献:

- [1] 王市委, 陶秀祥, 陈松降, 等. 低阶煤-油泡浮选技术研究进展[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.
- [2] 罗道成, 易平贵, 陈安国, 等. 提高细粒褐煤造粒浮选效果的实验研究[J]. *煤炭学报*, 2002(4):406-411.
LUO D C, YI P G, CHEN A G, et al. Experimental study on improving the flotation effect of fine-grained lignite granulation[J]. *Journal of China Coal Society*, 2002(4):406-411.
- [3] 王成勇, 陈鹏, 潘东, 等. 18 疏水引力在煤泥浮选过程中的作用机理及应用[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):105-110.
WANG C Y, CHEN P, PAN D, et al. Mechanism and application of hydrophobic attraction in coal flotation process[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):105-110.
- [4] 李琼, 叶贵川, 朱明, 等. 废弃油脂制备煤泥捕收剂的研究[J]. *洁净煤技术*, 2014, 20(1):1-4,10.
LI Q, YE G C, ZHU M, et al. Research on preparation of coal slime collector from waste oil[J]. *Clean Coal Technology*, 2014, 20(1):1-4,10.
- [5] 丁世豪, 邢耀文, 夏阳超, 等. 吡啶类离子液体对低阶煤泥浮选的影响[J]. *中国科技论文*, 2019, 14(8):862-866,873.
DING S H, XING Y W, XIA Y C, et al. The effect of pyridine ionic liquids on the flotation of low-order coal slime[J]. *China Science and Technology Paper*, 2019, 14(8):862-866,873.
- [6] 王力强. 油酸与煤油复配作捕收剂对难浮煤泥浮选提质的探究[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2018(11):41-43.
WANG L Q. Research on the improvement of the flotation quality of difficult-to-float coal slime by the combination of oleic acid and kerosene as collectors[J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*, 2018(11):41-43.

Study on Promoting Effect of Carboxylic Acid on Flotation of Low-rank Coal

Wang Hui¹, Li Zhihong¹, Fan Minqiang¹, Gao Jianchuan²

(1.School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 2.Coal

Washing and Processing Department of Shanxi Coking Coal Group Co., Ltd, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: The surface oxygen content of low rank coal is high and the surface hydrophobicity is poor. It is difficult for diesel oil to adsorb on the coal surface efficiently. The reagent consumption is large and the flotation effect is not ideal. In this paper, diesel oil and carboxylic acid of oleic acid, lauric acid, decanoic acid and octanoic acid were combined to carry out flotation test on Datong Jurassic low rank coal. The results show that the addition of oleic acid, lauric acid and decanoic acid can effectively improve the flotation effect, and oleic acid and lauric acid have the most obvious effect. Compared with diesel oil alone, the oil rate can reach 50%. In addition, the addition of oleic acid and lauric acid can effectively increase the contact angle of coal sample surface and make the coal sample more hydrophobic. The effect of n-decanoic acid is weaker than that of oleic acid and lauric acid. Among the four carboxylic acids with 10% mass fraction and diesel oil, oleic acid has the smallest particle size in slurry, followed by lauric acid; and through XPS analysis, it is found that oleic acid can effectively increase the C-C, C-H hydrophobic oxygen-containing functional groups of coal samples, and reduce the C-O hydrophilic oxygen-containing functional groups. The dispersion of the reagent is improved effectively, and the hydrophilicity of the coal sample is weakened, and the hydrophobicity is enhanced, which improves the flotation effect.

Keywords: Low rank coal; Flotation; Compound reagent; Carboxylic acid; Contact angle; Reagent dispersion; Oxygen containing functional groups



(上接第 44 页)

Application Research of High-intensity mixing Technology and Equipment in a Concentrator of Jiama, Tibet

Da Wazhuoma¹, Liu Zilong¹, Xie Zhao¹, Li Lei¹, Yi Xikangzhuo¹, Yuan Xizhen²

(1.Tibet Huatailong Mining Development Co., Ltd., Lhasa, Tibet, China; 2.Africa Mining Co., Ltd., of China Nonferrous Metals Group, Kitwe, Zambia)

Abstract: In order to solve the shortage of shear capacity of the conventional axial-flow agitator, a concentrator of Jiama in Tibet has adopted a new type of high-intensity mixing technology and equipment. The mineral particles in the pulp and flotation agents can be fully contacted and mixed. The laboratory comparison test shows that appropriately increasing the speed of stirring and adjusting slurry before flotation and appropriately extending the time of stirring and adjusting slurry before flotation can increase the flotation recovery rate within a certain range. The comparison of production indexes shows that the recovery rates of Cu, Au, Ag and Mo with the equipment are 0.53%, 3.92%, 1.04% and 6.25% higher than those without the equipment when the two series treat the same ore with the same concentration, fineness, reagents system and process. The equipment strengthens the shearing effect of impeller, increases the chance of collision between reagents and mineral particles, gives full play to the effect of reagents and improves the beneficiation index.

Keywords: Flotation of non-ferrous metals; Pulp pretreatment; Stirring mixing; High-intensity mixing equipment