

# ZS 乳化药剂对褐煤半焦浮选结果的影响及机理分析

于跃先, 马力强, 张仲玲, 王立雨

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 为提高褐煤半焦的浮选效果, 基于对褐煤半焦的工业分析、元素分析和红外光谱分析, 以及褐煤半焦表面的孔径分布测定, 采用 ZS 乳化药剂作为捕收剂对褐煤半焦进行浮选试验, 并对比了常规药剂 0 号柴油、煤油、ZS 药剂的浮选效果。试验结果表明: 褐煤半焦经浮选后可实现一定程度的降灰, 但常规药剂浮选褐煤半焦时药剂消耗较大, 在浮选精煤灰分相近时, 使用 ZS 乳化药剂可以节省 79% 的药剂用量, 使药剂消耗降至 1 kg/t 以下, 同时提高了精煤产率和浮选完善指标, 最后对 ZS 乳化药剂的捕收机理进行了初步探讨。

**关键词:** 浮选; 褐煤半焦; 药剂乳化; 孔径分布; 红外光谱

中图分类号: TD923

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2016)03-0184-04

## Analysis of emulsified ZS reagent effect on flotation results of lignite semi-coke and its mechanism

Yu Yuexian, Ma Liqiang, Zhang Zhongling, Wang Liyu

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to improve flotation effect of lignite semi-coke, based on the proximate analysis, element analysis and infrared spectrum analysis on the lignite semi-coke and the measurement on the pore diameter distribution of the lignite semi-coke, the emulsified ZS reagent would be applied to the flotation experiment on the lignite semi-coke and the floatation effects of the conventional reagent No.0 diesel, kerosene and ZS reagent were compared. The experiment results showed that after the floatation, the ash content of the lignite semi-coke could be reduced in some degree and when the conventional reagent applied to the floatation of the lignite semi-coke, the reagent consumption would be high. When the ash content of the clean coal from the floatation was closed to, the application of the emulsified ZS reagent could save the reagent volume by 79% and the reagent consumption would be reduced below 1 kg/t. The clean coal yield and floatation perfect index would be improved and a preliminary discussion was conducted on the collection mechanism of the emulsified ZS reagent.

**Key words:** flotation; lignite semi-coke; reagent emulsification; distribution of pore diameter; infrared spectrum

## 0 引言

褐煤根据变质程度不同, 分为硬褐煤和软褐煤 2 大类<sup>[1]</sup>。我国的褐煤资源丰富, 已探明的保有储量达 1 303 亿 t, 占全国煤炭储量的 17%, 在我国煤炭资源中占有重要地位<sup>[2]</sup>。目前, 褐煤的浮选成为褐煤利用领域新的热点, 由于褐煤表面含有大量含氧官能团, 疏松多孔, 高水分, 这给浮选带来了困难。J.S.拉斯科夫斯基<sup>[3]</sup>认为, 低阶煤和氧化煤浮选困

难的原因是这类煤的总疏水性较低, 但是, 如果药剂选择恰当, 低阶煤也可进行浮选, 如煤油和壬基醇的混合物浮选低阶煤的效果很好。文献[4]通过使用改性药剂将煤表面改性和改进浮选机性能, 使低阶煤的浮选效果大幅改善, 灰分相近的条件下, 精煤产率提高 16%~33%。文献[5-6]通过在低阶煤的浮选中加入阳离子型表面活性剂十二胺, 使低阶煤的浮选效果得到显著改善。褐煤可以通过浮选实现降灰, 但是比起常规烟煤的浮选, 其药剂消耗量过大。

收稿日期: 2015-09-04; 责任编辑: 赵 瑞 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2016.03.034

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划) 资助项目(2007AA05Z339)

作者简介: 于跃先(1989—) 男, 山东聊城人, 博士研究生。通信作者: 马力强, 教授, 博士生导师。Tel: 010-62331538 E-mail: mlqiang@sina.com

引用格式: 于跃先, 马力强, 张仲玲, 等. ZS 乳化药剂对褐煤半焦浮选结果的影响及机理分析[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(3): 184-187.

Yu Yuexian, Ma Liqiang, Zhang Zhongling et al. Analysis of emulsified ZS reagent effect on flotation results of lignite semi-coke and its mechanism[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(3): 184-187.

文献[7]通过研究发现,采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对褐煤进行表面改性后,褐煤浮选效果有明显改善。文献[8]发现,褐煤经热水干燥后,可浮性变好。文献[9]提出了在 25℃,用 NaOH 溶液对细粒褐煤进行预处理,用甲基二乙醇醚胺对其表面进行改性,用 C 重油进行造粒,再用少量仲庚醇对造粒褐煤进行浮选的新浮选方法。试验结果表明,采用此浮选法可以有效改变褐煤的润湿性,并降低浮选精煤的灰分。褐煤经提质后得到的褐煤半焦相对原煤具有低水分、低硫分、低挥发分、高固定碳、高发热量、反应性高、成浆性好的特点<sup>[10-11]</sup>,鉴于目前对提质后的褐煤半焦浮选特性研究较少,笔者采用 ZS 乳化药剂对褐煤半焦进行了浮选试验研究,并与常规药剂进行了浮选结果对比分析,以期 ZS 乳化药剂工业化应用提供技术参考。

1 试 验

1.1 煤样性质分析

试验所用半焦为宝日希勒褐煤制备半焦工业性试验产品,为了解褐煤半焦的性质,对褐煤半焦进行了粒度分析、工业分析、元素分析和红外光谱分析,结果分别见表 1、图 1。由表 1 可知,此褐煤半焦为低水、中等灰分、特低硫、低挥发分、高固定碳的煤样。

表 1 褐煤半焦工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of lignite semi-coke

样品	工业分析/%				元素分析/%			
	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$	$w(C)$	$w(H)$	$w(N)$	$w(S)$
褐煤半焦	3.27	29.64	7.21	63.20	64.61	0.84	0.91	0.39

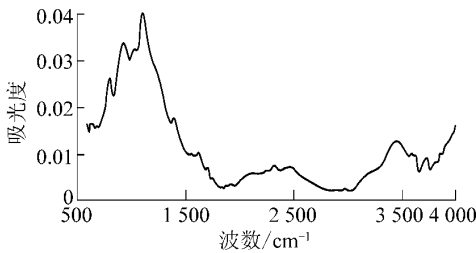


图 1 褐煤半焦红外光谱分析

Fig. 1 Infrared spectroscopic analysis of lignite semi-coke

从图 1 可知,波数 3 200~3 600  $\text{cm}^{-1}$  处为自由羟基 O—H 和分子间氢键 O—H 的伸缩振动阶段,1 628.6  $\text{cm}^{-1}$  处为胺 N—H,1 110.2  $\text{cm}^{-1}$  处为脂肪醚<sup>[12-13]</sup>。这些官能团都具有亲水性,对浮选不利。

褐煤半焦的粒度分布见表 2。各粒级的灰分分

布较为均匀,但产率分布不均匀。其主导粒级为 0.25~0.125 mm,产率达 28.25%;-0.045 mm 的产率为 24.76%,灰分为 31.73%。细粒级含量较少;但 0.5~0.25 mm 的产率为 20.32%,这部分颗粒较粗,加之褐煤半焦较强的亲水性,在浮选过程中容易从气泡表面脱落。

表 2 褐煤半焦的粒度分布

Table 2 Size distribution of lignite semi-coke

粒度/mm	产率 $r/\%$	灰分 $A/\%$	$\Sigma r/\%$	$\Sigma A/\%$
+0.5	2.79	27.92	2.79	27.92
0.5~0.25	20.32	26.07	23.11	26.29
0.25~0.125	28.25	27.09	51.36	26.73
0.125~0.074	15.46	28.28	66.82	27.09
0.074~0.045	8.42	27.92	75.24	27.18
-0.045	24.76	31.73	100.00	28.31

褐煤半焦的孔径测量结果见表 3。按照国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)分类方法:孔径  $\geq 50 \text{ nm}$  的为大孔;2~50 nm 的为中孔; $\leq 2 \text{ nm}$  的为微孔,其中中孔具有最普遍的意义<sup>[14]</sup>。褐煤半焦的表面主要分布着中孔,平均孔径为 18.424 nm。总孔(粒径小于 324.1 nm 的孔)容积  $5.685 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ ,中孔占总孔容积的 51%。试验结果表明,褐煤半焦分布有较多的中孔,这决定了其具有较强的吸附能力,在浮选时易消耗药剂。

表 3 褐煤半焦的孔径测量结果

Table 3 Pore size measurement result of lignite semi-coke

直径/ nm	孔容积/ ( $10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	直径/ nm	孔容积/ ( $10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
3.05	1.20	1.57	7.79	3.11	2.87
3.41	1.29	1.67	9.58	4.31	3.37
3.82	1.41	1.80	12.34	6.34	4.03
4.30	1.51	1.89	17.36	10.78	5.06
4.88	1.69	2.04	30.77	20.49	6.32
5.62	2.03	2.28	198.02	54.28	7.00
6.55	2.41	2.51	—	—	—

1.2 试验方法

浮选试验采用 XFD 型单槽式浮选机,容积 1 L,主轴转速 2 100 r/min,充气量  $0.25 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 。浮选试验根据 GB/T 4757—2001《煤粉(泥)实验室单元浮选试验方法》进行,矿浆质量浓度为 80 g/L,起泡剂(仲辛醇)用量为 0.1 kg/t。对比 0 号柴油、煤油、ZS 药剂和乳化 ZS 药剂 4 种捕收剂的浮选效

果。ZS 乳化药剂的制备方法为: 将一定体积的水、ZS 药剂与 OP 乳化剂(体积比 70 : 27 : 3) 混合后, 进行长时间的强力剪切搅拌, 再经超声波作进一步分散处理, 得到乳白色的乳化油。

## 2 结果与讨论

0 号柴油、煤油、ZS 药剂、乳化 ZS 药剂等捕收剂精煤产率、精煤灰分、浮选完善指标如图 2 所示。

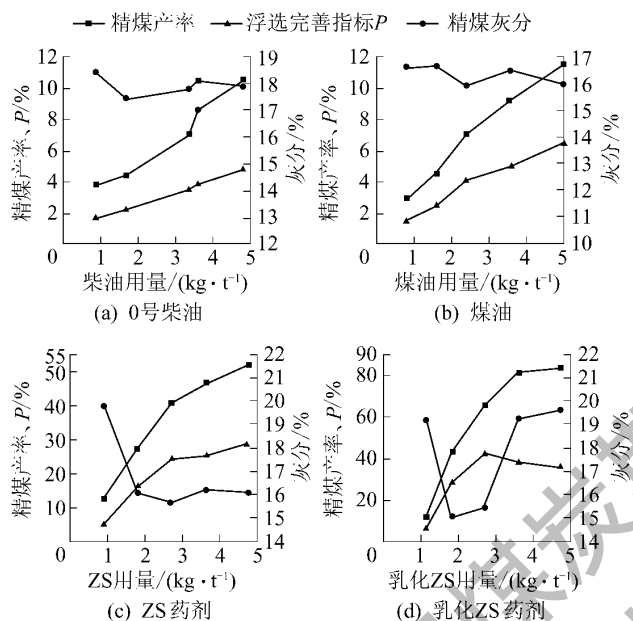


图 2 4 种捕收剂的浮选效果

Fig. 2 Flotation results of four different collectors

从 0 号柴油(图 2a) 和煤油(图 2b) 作捕收剂的试验结果来看, 随着捕收剂用量的增加, 所得精煤产率都不断上升, 精煤灰分在 18% 和 16% 附近波动, 浮选完善指标不断增加。但是当用量到达 5.0 kg/t 时, 精煤产率也只有 11%, 这远低于普通烟煤的浮选指标。这主要是因为褐煤半焦表面含有大量羟基、羧基和羰基等含氧官能团, 容易与水分子之间形成强烈的氢键, 形成较稳定的水化膜, 这些水化膜阻碍了药剂与半焦的接触, 使其褐煤半焦表面的亲水性增加, 疏水性相对减弱, 因此, 可浮性很差。另外, 半焦表面含有大量强电负性原子(氧、氮等), 电负性较强, 双电层较厚, 电动电位较高, 导致半焦与气泡的接触概率大幅降低, 气泡矿化难以进行。由前面的孔径分布结果可知, 该褐煤半焦中分布有较多的中孔, 这决定了其具有较强的吸附能力, 必然增强了半焦表面对水分子的吸附作用, 增加了半焦表面的亲水性, 降低了半焦的可浮性; 此外, 半焦表面的孔隙多, 通常浮选时药剂耗量增加, 气泡矿化过程中

的选择性下降, 使半焦的浮选效果变差<sup>[15]</sup>。

在相同药剂用量的情况下, ZS 作为捕收剂(图 2c) 时, 褐煤半焦的浮选精煤产率远高于 0 号柴油和煤油。这是因为 ZS 药剂中含有大量的长链烷烃、烯烃和芳香族物质(苯、萘等), 另外还含有一些如酰胺类等极性物质。其中, 主要成分是碳原子数大于 7 的芳香烃化合物<sup>[16]</sup>, 且芳香烃的捕收性能较强<sup>[17]</sup>。长链烷烃吸附在半焦表面, 增强半焦表面的疏水性, 芳香族物质易于与半焦表面的芳香结构发生吸附, 与半焦表面的含氧官能团产生猛烈的氢键吸附作用, 从而整体增强褐煤半焦的疏水性, 促进了半焦的浮选效果, 有益于浮选精煤的回收。

ZS 药剂用量为 2.70 kg/t 时, 精煤产率为 40.78%, 灰分为 15.69%。虽然使用 ZS 药剂可以大幅度提高精煤产率, 但是 ZS 药剂的消耗量还是比较大, 因此, 将 ZS 药剂进行乳化, 以期降低药剂用量。图 2d 中, 当乳化油用量为 2.70 kg/t (折合实际 ZS 药剂用量 0.73 kg/t) 时, 浮选精煤产率达到 65.25%, 精煤灰分 15.47%。在浮选精煤灰分相近时, 药剂乳化大幅提高了精煤产率与浮选完善指标, 同时, 节省 79% 的药剂用量。这是因为, 乳化药剂中的 OP 乳化剂是由苯酚和环氧乙烷合成的缩合物, 它是一种表面活性剂, 既有极性基, 又有非极性基。OP 乳化剂的极性基团会与褐煤半焦表面的极性键发生化学吸附, 生成新的化学键, 该化学键强度高, 不易断裂。此时, OP 乳化剂的非极性基团朝外排列, 所以, 相当于提高了褐煤半焦表面的疏水性, 使捕收剂更容易在褐煤半焦表面展开<sup>[18]</sup>。同时, OP 乳化剂通过降低油-水界面张力, 使油滴更好地分散在水中, 阻止了液滴互相兼并, 使乳化捕收剂中烃类油被预先分散成微细粒子<sup>[19]</sup>; 另外, 这些液滴大多为水包油的结构, 这种结构的液滴易溶于水, 所以它在水性的矿浆中能够快速、充分、均匀地分散, 在浮选过程中也便于与煤粒结合。所以, 乳化药剂的使用大幅提高了褐煤半焦的精煤产率和可燃体回收率, 并节约了药剂用量<sup>[20]</sup>。

## 3 结 论

褐煤半焦表面的亲水官能团主要为自由羟基 O—H 和分子间氢键 O—H、胺 N—H 和脂肪醚, 这些官能团对浮选不利; 褐煤半焦表面分布有较多的中孔, 这决定了其具有较强的吸附能力, 容易消耗药剂。褐煤半焦经浮选后可实现一定程度的降灰效

果。常规药剂浮选褐煤半焦时药剂消耗较大,在浮选精煤灰分相近时,使用乳化 ZS 药剂可以节省 79% 的药剂用量,使药剂消耗降至 1 kg/t 以下,并提高了精煤产率和浮选完善指标。

#### 参考文献(References):

- [1] 朱书全.褐煤提质技术开发现状及分析[J].洁净煤技术,2011,17(1):1-4.  
Zhu Shuquan.Development status and analysis of lignite quality improvement technology[J].Clean Coal Technology,2011,17(1):1-4.
- [2] 董洪峰,云增杰,曹勇飞.我国褐煤的综合利用途径及前景展望[J].煤炭技术,2008,27(9):122-124.  
Dong Hongfeng,Yun Zengjie,Cao Yongfei.Comprehensive utilization way and prospect of China lignite[J].Coal Technology,2008,27(9):122-124.
- [3] 拉斯科夫斯基 J S.煤的浮选及其未来[J].国外金属选矿,2007(2):18-23.  
Lasklfski J S.Coal flotation and its future[J].Metallic Ore Dressing Abroad,2007(2):18-23.
- [4] 李少章,朱书全.低阶煤泥浮选的研究[J].煤炭工程,2004(12):60-62.  
Li Shaozhang,Zhu Shuquan.Study of low-rank coal flotation[J].Coal Engineering,2004(12):60-62.
- [5] 赵海洋.大同低阶煤泥浮选试验研究[J].洁净煤技术,2013,19(4):25-28.  
Zhao Haiyang.Experimental research on Datong low-rank coal flotation[J].Clean Coal Technology,2013,19(4):25-28.
- [6] 杨阳.低阶煤浮选的试验研究[J].煤炭工程,2013(3):105-107.  
Yang Yang.Experiment study on floatation of low-rank coal[J].Coal Engineering,2013(3):105-107.
- [7] 雷文杰,黄剑,刘丽俭.再生烃油/CTAB 浮选褐煤过程[J/OL].中国科技论文在线,2012,7(6):477-481.  
Lei Wenjie,Huang Jian,Liu Lijian.Improvement of floatation performance of lignite using regenerate hydrocarbon oil/CTAB[J/OL].China Science Paper Online,2012,7(6):477-481.
- [8] 李拥军,吕玉庭,聂丽君.等.褐煤热水干燥后的浮选特性研究[J].煤炭分析及利用,1996(4):22-24.  
Li Yongjun,Lyu Yuting,Nie Lijun,et al.Floatation characteristics of lignite after hot water drying[J].Coal Analysis and Utilization,1996(4):22-24.
- [9] 罗道成,易平贵,陈安国.等.提高细粒褐煤造粒浮选效果的试验研究[J].煤炭学报,2002,27(4):406-409.
- [10] 潘虎,于国巍.褐煤煤泥浮选降灰试验研究[J].选煤技术,2013(6):26-28.  
Pan Hu,Yu Guowei.Experimental study lignite slime ash reduction of flotation[J].Coal Preparation Technology,2013(6):26-28.
- [11] 万永周.褐煤的脱水提质研究[J].煤炭工程,2010(4):75-77.  
Shi Yongzhou.Research on dehydration upgrading of lignite[J].Coal Engineering,2010(4):75-77.
- [12] 朱学栋,朱子彬,韩崇家.等.煤中含氧官能团的红外光谱定量分析[J].燃料化学学报,1999,27(4):335-339.  
Zhu Xuedong,Zhu Zibin,Han Chongjia,et al.Quantitative determination of oxygen-containing functional groups in coal by fir spectroscopy[J].Journal of Fuel Chemistry and Technology,1999,27(4):335-339.
- [13] 朱学栋,朱子彬,韩崇家.等.煤的热解研究Ⅲ:煤中官能团与热解生成物[J].华东理工大学学报,2000,26(1):14-17.  
Zhu Xuedong,Zhu Zibin,Han Chongjia,et al.Fundamental study of coal pyrolysis Ⅲ: functional group and pyrolysis products[J].Journal of East China University of Science and Technology,2000,26(1):14-17.
- [14] 张双全.煤化学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2010.
- [15] 黄波.煤泥浮选技术[M].北京:冶金工业出版社,2012.
- [16] 薛大明,赵雅芝,全燮.等.废旧轮胎热解过程的温度效应[J].环境科学,1999,20(11):77-79.  
Xue Daming,Zhao Yazhi,Quan Xie,et al.Effect of temperature on pyrolysis of waste tyres[J].Environmental Science,1999,20(11):77-79.
- [17] 徐博,徐岩,于刚.等.煤泥浮选技术与实践[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [18] 解维伟.煤乳化浮选药剂的制备与应用机理研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2009:108-110.
- [19] 周弘文,示欣,刘丙顺.等.乳化浮选药剂处理孙村细粒煤的试验研究[J].选煤技术,2007(6):12-15.  
Zhou Hongwen,Qi Xin,Liu Bingshun,et al.Experimental research on the treatment of Suncun coal slime by the emulsified coal flotation agent[J].Coal Preparation Technology,2007(6):12-15.
- [20] 沈正义,卓金武,匡亚莉.等.乳化浮选药剂浮选性能的研究[J].煤炭科学技术,2007,35(8):65-68.  
Shen Zhengyi,Zhuo Jinwu,Kuang Yali,et al.Research on floatation performances of emulsified floatation agent[J].Coal Science and Technology,2007,35(8):65-68.