

引文格式:王明,樊玉萍,董宪姝,等.重介中煤再磨解离浮选效果及机理研究[J].太原理工大学学报,2026,57(4):835-844.

WANG Ming, FAN Yuping, DONG Xianshu, et al. Effect and mechanism of regrinding dissociation flotation of dense middling coal[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(4): 835-844.

重介中煤再磨解离浮选效果及机理研究

王明,樊玉萍,董宪姝,马晓敏,杨茂青

(太原理工大学 矿业工程学院,山西 太原)

摘要:【目的】中煤夹矸现象严重,煤与其他脉石矿物的嵌布粒度较细,影响浮选精煤灰分,极难回收利用。基于此,本文旨在通过超细磨矿预处理将中煤充分解离,同时在浮选过程中加入分散剂来减弱浮选过程中超细颗粒的团聚现象,协同提升浮选效果。【方法】对比了不同磨矿时间以及木质素、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、六偏磷酸钠(SHMP)预处理下的浮选效果,并从宏观及介观层次对浮选机制进行了分析。【结果】宏观实验结果表明磨矿后烷基链等疏水官能团外露致使煤样表面解离出更多新鲜的炭质表面,最终导致疏水性增强。同时羧基(—COOH)、羟基(—OH)等极性官能团暴露,在水中发生电离,增强了煤表面的负电性,减弱了中煤夹矸以及细泥罩盖现象。介观表征揭示了木质素在煤样表面几乎不发生吸附。此外,CMC-Na的主体为碳链,碳链部分容易与炭质表面产生疏水键合作用,使得其侧链—OH结构暴露在表面,因 CMC-Na 改性后的煤样亲水性有所增强。SHMP 的环状结构可能与芳香环产生 $p-\pi$ 堆叠作用,使得 SHMP 药剂部分的含氧官能团暴露在表面,使中煤负电性显著增强,通过静电排斥作用将煤样大幅度分散,降低炭质与脉石矿物的团聚概率,增强浮选分离效果。最终结果表明 SHMP 效果最佳。【结论】药剂对浮选效果的影响分为两种因素:药剂吸附改善润湿性以及静电排斥作用下的分散性,分散性占据主导因素,较吸附改善润湿性效果更好。本研究希望为中煤浮选提供新的思路。

关键词:中煤;超细磨;分散剂;润湿性;分散性

中图分类号:TD94 **文献标识码:**A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20240089

文章编号:1007-9432(2026)04-0835-10

Effect and Mechanism of Regrinding Dissociation Flotation of Dense Middling Coal

WANG Ming, FAN Yuping, DONG Xianshu, MA Xiaomin, YANG Maoqing

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

Abstract:【Purposes】Middling coal has serious dirt band, and the embedded particle sizes of coal and other gangue minerals are fine, which affects the ash content of flotation clean coal and is extremely difficult to recycle. Thus, the purpose of this paper is to fully dissociate the middling coal through superfine grinding pretreatment. At the same time, dispersant is added in the flotation process to weaken the agglomeration of ultrafine particles in the flotation process and improve the flotation effect together.【Methods】The flotation effects with different grinding times and pretreatment with lignin, car-

收稿日期:2024-02-06;修回日期:2024-04-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51820105006);国家重点研发计划项目(2023YFC2907702)

第一作者:王明,硕士研究生,(E-mail)852429231@qq.com

通信作者:樊玉萍,博士,副教授,主要从事矿物浮选研究,(E-mail)fanyuping@tyut.edu.cn

boxymethyl cellulose (CMC-Na), and sodium hexametaphosphate (SHMP) were compared, and the flotation mechanism at the macro and meso levels was analyzed. **【Results】**The results of the macroscopic experiments show that the exposure of hydrophobic functional groups such as alkyl chains after grinding results in the dissociation of more fresh carbonaceous surfaces of coal samples, which ultimately leads to the enhancement of hydrophobicity. At the same time, polar functional groups such as carboxyl ($-\text{COOH}$) and hydroxyl ($-\text{OH}$) are exposed and ionized in the water, which enhances the negative electrification of coal surface, and weakens the phenomenon of intermediate coal entrapment as well as fine mud capping. Mesoscopic characterization reveals that lignin adsorption hardly occurs on the surface of coal samples. In addition, the major composition of CMC-Na is the carbon chain that is easy to produce hydrophobic bonding cooperation with the carbonaceous surface, making its side chain $-\text{OH}$ structure be exposed on the surface, and the hydrophilicity of the solid CMC-Na modified coal samples is enhanced. The cyclic structure of SHMP may produce $p-\pi$ stacking interaction with the aromatic ring, so that the oxygen-containing functional groups of the SHMP agent part are exposed on the surface, and the negative electronegativity of the modified middling coal is significantly enhanced, which disperses the coal samples greatly through electrostatic repulsion, reduces the probability of agglomeration of carbonaceous and chalcopyrite minerals, and enhances the flotation separation effect. The final results show that SHMP has the best effect. **【Conclusions】**The results show that the effects of chemicals on flotation effect can be divided into two types—adsorption of chemicals to improve wettability and dispersion by electrostatic repulsion, and the dispersion occupies the dominant factor, which improves wettability better. This study hopes to provide a new idea for the flotation of middling coal.

Keywords: middling coal; ultra-fine grinding; dispersant; wettability; dispersibility

煤炭资源的开发利用一直以来都是全球能源领域的焦点之一^[1]。作为一种重要的能源资源,煤炭在生产生活中扮演着至关重要的角色^[2]。其中炼焦煤生产直接关系到冶金、煤化工等重工业部门和部分电力、城市煤气等行业,对国家整个工业体系的长远发展具有重要影响。我国炼焦煤资源储量少,仅占我国煤炭总储量的 27.6%,而且大多数为气煤,优质炼焦煤资源更是稀缺^[3-5]。随着经济的快速发展,我国对炼焦煤的需求日趋增长,寻找炼焦煤的替代品对于缓解炼焦煤资源相对紧缺的现状具有重要的现实意义^[6]。炼焦中煤是炼焦煤在重选过程中所产生的副产品,但其仍然含有一定量的可用于炼焦的优质组分,最大限度回收和利用炼焦中煤是现阶段解决炼焦煤资源短缺的有效途径^[7]。

然而,目前炼焦中煤再选技术在实际应用中仍然面临着一系列的挑战^[8]。首先,随着采煤机械化程度的加深和重介旋流器分选工艺的推广,选煤厂煤泥水系统中的次生煤泥含量不断升高,煤泥浮选入料中的细粒脉石对浮选精煤的污染日益严重,很多选煤厂面临浮选精煤灰分超标的问题。近年来学者们对浮选精煤的细泥污染问题高度重视,并对其

进行了广泛的实验与理论研究^[9]。其次,在再选过程中产生的尾矿往往含有大量的有害元素和重金属,对环境造成了潜在的危害^[10]。此外,随着煤炭产业的不断发展,炼焦中煤再选技术需要不断创新,以适应新的煤炭资源的特性和环保法规的要求^[11]。解离是降低矸石与炭质连生的重要手段,其实质是矿石中的组成矿物在外力作用下演变为单体的过程^[9, 10]。超细磨是炼焦中煤回收利用过程中的关键步骤之一,其主要目的是通过机械力的作用改变煤炭的颗粒特性及矸石与炭质的连生,使两者更易于分离^[12, 13]。磨矿时间是导致煤炭颗粒细度和表面性质变化的重要因素,对后续浮选过程具有显著影响^[14, 15],同时,超细磨往往造成煤炭颗粒在浮选过程中发生团聚,进而降低浮选的选择性^[16, 17],分散剂是降低超细颗粒在浮选中团聚现象发生的途径之一^[18, 19]。目前,分散剂的研发多为传统的无机分散剂,如硫化物、氰化物等,不仅对人与环境有害,且药剂需求大、经济成本高。因此,用量小、可降解性好、对环境友好的有机分散剂的研发愈受重视^[20]。然而,不同类型的分散剂及其添加量对浮选效果的影响是一个关键的问题^[21]。合理选

择药剂种类和控制添加量,对于实现高效的煤炭浮选、提高焦炭质量具有重要意义^[22, 23]。为与工程实践相接轨,在效果提升的同时降低药剂成本,最终我们选用羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、六偏磷酸钠(SHMP)以及木质素三种成本低可以应用于实践的药剂作为分散剂使用。

因此,本论文旨在深入研究炼焦中煤不同磨矿时间和添加不同分散剂对浮选效果的影响机制。通过对煤炭样品进行系统的实验研究,分析不同磨矿时间下煤炭颗粒的特性变化,以及在浮选过程中煤炭矿物的表面特性。同时,通过对比不同分散剂种类和添加量对浮选效果的影响,揭示其对煤炭浮选过程中矿石分离的影响机制。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 煤样性质

本研究所用的煤样来自山西省临汾某选矿厂的中煤,按照 GB/T 212—2001《煤的工业分析方法》和 GB/T 31391—2015《煤的元素分析》^[23]分别测定了实验样品的水分、灰分、挥发分、固定碳、硫分、碳、氢、氧、氮等元素含量以及进行了小筛分测试。表1为所用煤样的工业分析以及元素分析。结果表明该煤样灰分较高,进一步间接表明其严重夹矸现象。表2为小筛分实验结果,结果表明其原样中粗粒级为主要粒度级,且随着粒径的逐渐降低灰分同时降低,因此有必要对其进行初步破碎。

表1 工业分析及元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analyses

工业分析/%				元素分析/%				
M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _d	C _{daf}	O _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	S _t
0.76	28.19	23.73	48.34	79.25	11.14	4.36	1.13	1.75

表2 初始煤样粒径分析
Table 2 Particle size analyses of initial coal samples

粒度/mm	产率/%	灰分/%	正累计/%	
			累计产率	累计灰分
(0.5,0.25]	35.18	42.20	35.18	14.85
(0.25,0.125]	39.20	22.43	74.37	23.64
(0.125,0.074]	17.09	25.22	91.46	27.95
(0.074,0.045]	7.04	20.37	98.49	29.38
<0.045	1.51	19.77	100.00	29.68

1.1.2 浮选实验药剂

本研究中浮选实验捕收剂选用煤油,起泡剂选用仲辛醇,分散剂选用 CMC-Na、SHMP 以及木质

素,在浮选过程中加入,以防止超细颗粒的团聚,其次探究在浮选过程中,分散性与吸附改善润湿性影响下的主导因素。三种分散剂的分子结构如图1所示。以上所选药剂均购买自阿拉丁公司,均为分析纯标准。

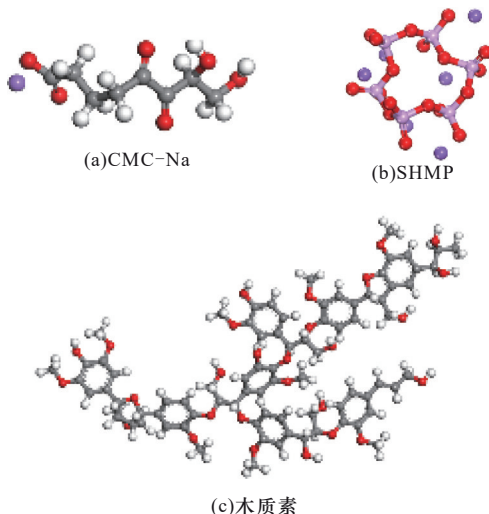


图1 三种分散剂的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of three dispersant

1.2 实验方法

1.2.1 矿物性质分析

对初始煤样进行了矿相分析以及XRD分析,矿相分析采用BPMA V2.0矿物工艺学自动分析系统。测试使用日本D/MAX-RA衍射仪,铜靶,工作电压为40 kV,电流为50 mA,石墨单色仪,采样间隔为0.02°,衍射角为5°~85°。

1.2.2 超细磨处理

为细化中煤临界解离程度以及处理药剂对浮选效果的影响,且由于所用原生煤样解离度较低,粒径较大,首先对煤样进行了破碎磨矿预处理至D₉₀为50 μm左右。下文所表述的磨矿时间0分钟等均作为初步磨矿处理后样品再磨。

1.2.3 激光粒度分析

使用马尔文 Mastersizer 3000 激光粒度分析仪对不同磨矿时间下的煤样(0, 15, 30, 45, 60 min)进行测试。测试前,将仪器预热15~20 min;开启液体循环系统;设置了手动测试程序;为防止超细煤粒发生团聚,减小实验误差,测试前将煤样与水放置在烧杯中,在磁力搅拌器上进行搅拌;待设备预热完毕后,将样品放入设备中,由设备中的搅拌器进行搅拌后,再进行粒度检测。体积百分比:D₁₀、D₅₀和D₉₀粒径;在0.01~3 000 μm的范围内,获得了样品不同子区域的粒度分布累积曲线。

1.2.4 浮选实验

为确定该煤样的浮选最佳条件,为后续实验做准备,根据 GB/T 36167—2018《选煤实验室浮选试验方法》,对经过磨矿时间为 0、15、30、45、60 min 研磨的煤样分别进行浮选实验,确定对浮选效果最好的磨矿时间,期间保证药剂用量相同。再对经过最佳磨矿时间的煤样进行浮选实验,确定该磨矿时间下最佳的捕收剂用量、矿浆浓度和刮泡时间,确定最佳的浮选实验条件,并在最佳的实验条件下添加处理药剂,对比验证添加新药剂后的浮选效果。

1.2.5 润湿性测试

采用 HARKE-SPCA 接触角仪测量了磨矿前后以及添加不同分散剂处理后润湿性的变化。每个样品称重至 0.300 0 g,通过压片机压制,得到 3 mm 的薄片用于接触角测量。在测试过程中,使用 30 MPa 压制 5 min,每个样品测量 3 次,取平均值作为最终实验结果。

1.2.6 红外光谱测试

采用红外光谱(NICOLET IS50 傅里叶变换红外光谱)分析了不同磨矿时间以及添加不同药剂后煤样表面官能团的变化,以间接明晰磨矿对煤样表面性质的影响以及药剂的吸附改性机理。具体实验步骤如下:将处理过的样品和光谱纯的 KBr 以 1:100 的比例混合并压制成片。在透射模式下使用 FTIR 获得各种样品的红外光谱。红外光谱仪的扫描范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 2 cm^{-1} 。

1.2.7 黏附力测试

使用高灵敏度微机电平衡器(DCAT 25,德国数据物理公司)测试磨矿前后以及添加分散剂处理后的煤样表面的黏附力。采用压片机对所有待测样品进行压缩(方法同润湿性测试前制样)。通过 DCAT25 测量了超纯水与不同条件下测试样品之间的在线黏附力。在测试过程中,每个样品测量 3 次,取平均值作为测试结果。本实验通过测量样品的扩散附着力和下拉附着力的变化规律,反映了样品的疏水性随磨矿时间以及不同药剂处理的变化。仪器的原理图如图 2 所示。

1.2.8 Zeta 电位分析

使用 Malvern Zetasizer Nano ZS90 进行 Zeta 电位测试。将所有处理后的中煤样品(每个 1.000 0 g)倒入容量为 100 mL 的烧杯中,加入蒸馏水 50 mL,用磁力搅拌器搅拌 10 min,然后倒入离心瓶中,离心机转速为 3 500 r/min 离心 30 min,取上清液进行测试。接下来,用去离子水冲洗电泳杯和电极,在

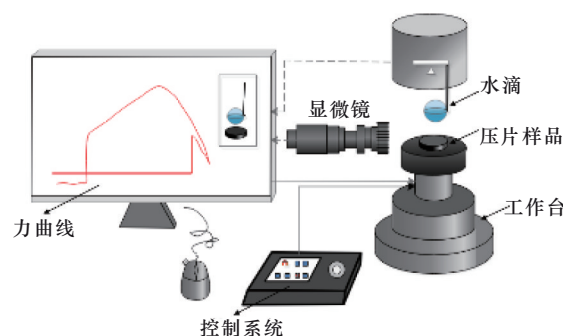


图 2 DCAT25 工作原理图

Fig. 2 DCAT25 operating schematic diagram

悬浮液达到沉降平衡后,用滴管吸收约 0.5 mL 的上层液体。最后,将上层液体加入电泳杯中进行测定。对每个样品重复测量三次。

2 实验结果与讨论

2.1 矿物性质分析

为进一步明晰样品的矿物组成,对样品进行了 XRD 测试和矿相分析测试以半定量分析除碳质物质外的矿物组成。图 3、图 4 分别为 XRD 以及矿相分析实验结果,可以发现磨矿前后脉石矿物主要为高岭石、长石以及少量的白云母。同时从矿相分析实验结果可以发现中煤中精煤与脉石矿物的嵌布比较复杂,但可以发现,XRD 测试结果中磨矿 60 min 后,脉石矿物的相对含量明显高于原样,可能的原因是经过磨矿处理后,大多数的脉石矿物解离出来,暴露在表面,使得其相对含量增加。为使得煤样部分解离,减弱夹矸现象,使用立式搅拌磨对其进行磨矿预处理。球磨介质为氧化锆球,大、中、小球质量比为 1:1:1,转速统一为 500 r/min。通过调节磨矿时间以探寻最佳解离程度。

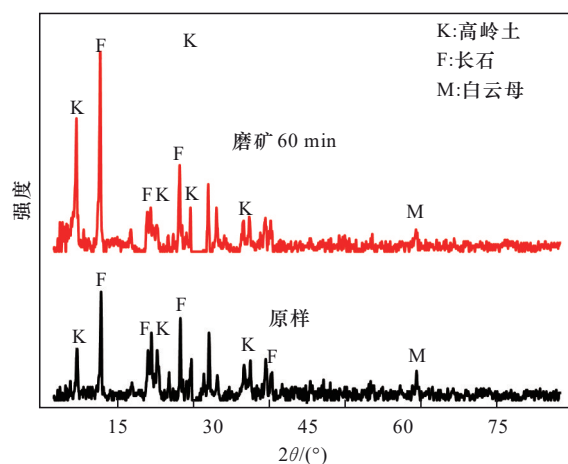


图 3 样品 XRD 结果

Fig. 3 XRD patterns of samples

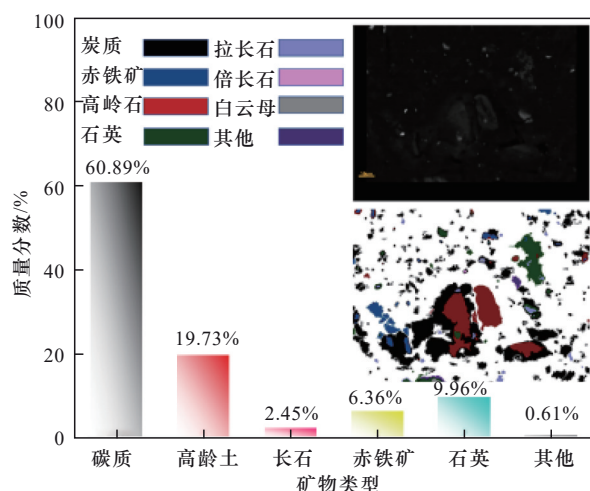


图4 矿相分析实验结果

Fig. 4 Mineral phase analyses

2.2 不同磨矿时间与添加分散剂粒径分布

通过立式搅拌磨对中煤样品进行了磨矿处理,对不同磨矿时间煤样的粒径分布进行了分析,测试结果如图5(a)所示。由图5(a)可知,磨矿时间与粒径分布呈现负相关趋势。原煤的 D_{90} 达到51.376 μm ,磨矿15 min后粒径骤减, D_{90} 缩减到27.353 μm ,粒径大幅度降低有利于提升煤样的解离程度。反观15 min以后,随着磨矿时间增加,粒径仍然减小,但趋势减缓。磨矿时间在45~60 min时粒径变化较小,在磨矿时间为60 min时粒径降低到最小,达到16.397 μm 。

为验证添加分散剂后其改善矿浆颗粒团聚的分散效果,在磨矿60 min的矿浆中加入分散剂进行处理,处理前后矿浆的激光粒度分布结果如图5(b)和图5(c)所示,由图可看出,磨矿60 min后加入分散剂进行处理, D_{90} 由16.397 μm 降到15.273 μm ,说明分散剂处理起到了防止细颗粒团聚的分散作用。

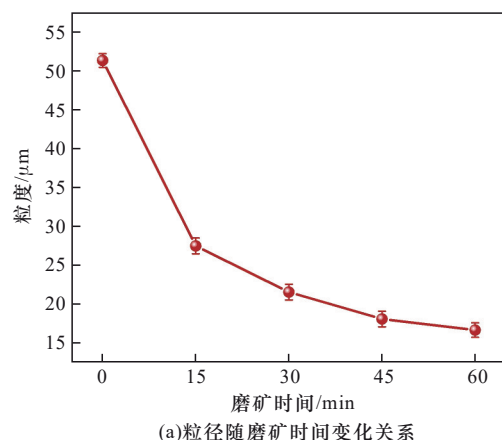
2.3 浮选实验结果

2.3.1 原样($\sim 0.5\text{ mm}$)浮选分布释放实验

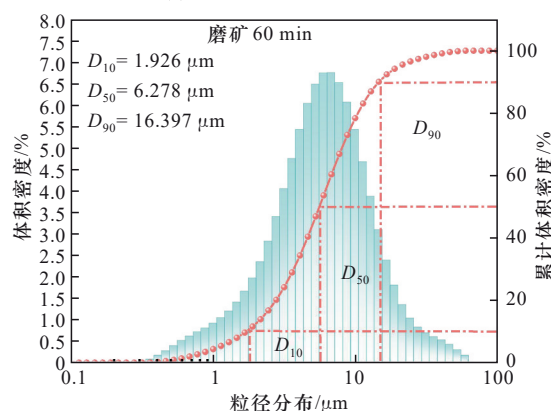
对原煤煤样经破碎筛分至 $\sim 0.5\text{ mm}$ 进行了初步的一次粗选四次精选实验,实验结果如图6所示。实验结果表明,针对所用中煤煤样传统浮选效率较低,经过多级浮选后精煤产率为34.52%,灰分为7.92%。

2.3.2 磨矿及添加分散剂浮选实验

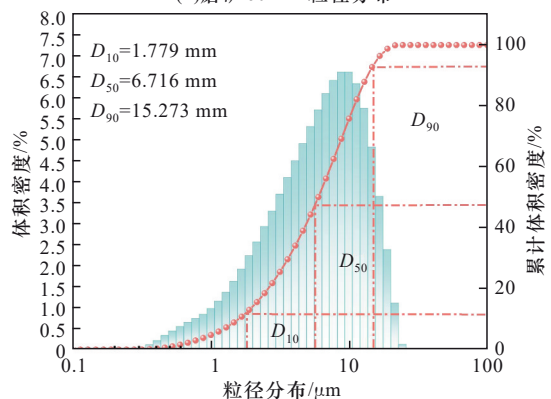
为探寻最佳磨矿时间、浮选的最佳药剂用量以及分散剂的最佳药剂,通过设计实验进行了浮选实验。图7(a)为保持煤油用量为1.6 kg/t,仲辛醇用量为50 g/t条件下,不同磨矿时间对浮选效果的影响。从图中可以发现磨矿时间与精煤产率成正相关趋势。随着磨矿时间的增加,精煤产率逐渐增加。精煤灰分呈现逐渐降低的趋势。可能的原因



(a) 粒径随磨矿时间变化关系



(b) 磨矿60 min 粒径分布



(c) 磨矿60 min+分散剂粒径分布

图5 磨矿时间随粒径分布关系

Fig. 5 Effects of dispersant and grinding time on particle size distribution

是起初煤粒过粗会因超过气泡浮载能力而降低浮选效果,随着磨矿时间的增加,颗粒的粒径逐渐降低,浮选效率提升。总体来说,磨矿时间在60 min时精煤灰分达到最低,因此认为磨矿时间为60 min时为最佳磨矿时间。

其次探寻了捕收剂以及起泡剂的最佳用量,结果如图7(b)和(c)所示,可以发现第一阶段精煤产率随着捕收剂煤油用量的增加呈现先增加后减小的趋势,捕收剂用量在2 kg/t,起泡剂用量在110 g/t时达到最佳值。精煤灰分随着煤油用量的增加普遍

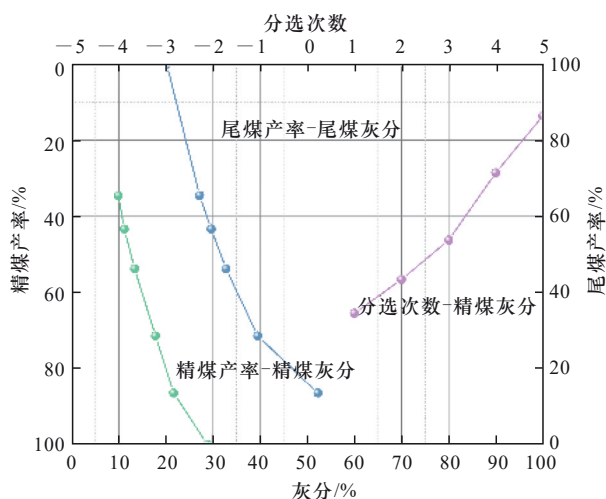


图 6 原样浮选分布释放实验

Fig. 6 Flotation distribution release of raw coal sample

呈现先降低后增加的趋势,煤油药剂用量在 2 kg/t,仲辛醇用量在 130 g/t 时达到最佳。但仲辛醇用量在 110 g/t 时,精煤灰分与其相差不大。综合考虑,认为煤油与仲辛醇的用量在 2 kg/t, 110 g/t 时为最佳药剂用量,此时精煤产率达到 78.23%,精煤灰分为 15.95%,较原煤灰分降低 9.78%。在此条件下进行了一粗两精的浮选实验,其结果如图 7(d)所示。

考虑到磨矿后由于颗粒骤减,可能会出现团聚现象,同时浮选下的精煤灰分虽有所降低,但仍未达到目标效果。针对上述情况,考虑使用分散剂降低团聚现象以及降低灰分。对比了不同分散剂处理下的浮选效果,期间药剂用量保持 600 g/t,结果如图 7(e)所示。可以发现使用分散剂处理后的浮选效果均优于未使用分散剂的浮选效果。使用木质素处理后,精煤灰分虽较传统浮选最佳药剂用量效果有所提升,但变化较不明显,精煤灰分仅由 15.95% 降低到 15.54%。使用 CMC-Na 药剂处理后精煤产率与精煤灰分降低较为明显,而使用 SHMP 药剂处理后,精煤产率与精煤灰分均降到最低。精煤灰分从 15.95% 降低到 14.31%,降低了 1.64%,效果提升最佳。因此认为 SHMP 为最佳处理药剂。

且对上述情况下进行了三次浮选实验,结果如较 7(f)所示,可以发现仅用一次粗选两次精选即可达到 7.93% 的精煤灰分,较~0.5 mm 煤样浮选一次粗选四次精选与细磨后无分散剂的一次粗选两次精选效果都有较大提升。下文将探寻磨矿时间以及三种分散剂对浮选效果提升的机制。

2.4 润湿性测试

2.4.1 接触角实验结果

使用接触角仪分析了不同磨矿时间和多种分

散剂处理前后煤的亲疏水性变化,结果如图 8 所示,未经超细磨处理的原样的接触角为 70.3°,经磨矿处理后,接触角有增大趋势,由原样的 70.3°分别增大到 30 min 的 74.9°和 60 min 的 83.4°,煤的表面疏水性得到了提高。这是因为随着解离度提升,更多的炭质暴露在煤粒表面,而炭质中多为烷基链等疏水基团,因此颗粒表面疏水性增强。因此磨矿 60 min 的煤样浮选效果最佳。

磨矿 60 min 后的煤样经木质素处理后,煤的表面疏水性未出现明显提升,可能的原因是木质素并未在煤表面发生强吸附,而仅仅由于静电相斥的原因起到了分散作用以增强浮选效果。磨矿 60 min 后的煤样分别由 SHMP 以及 CMC-Na 单独处理后,煤的表面疏水性降低,接触角由 83.4°分别减小到 67.4°和 72.6°,SHMP 以及 CMC-Na 在浮选过程中增加了煤表面的亲水性,这是由于 SHMP 的含氧官能团较多,极性作用较强,与煤样发生吸附后,其表面极性基团朝外暴露,增强了煤样表面的亲水性。同样 CMC-Na 的主体部分为碳链,其容易与煤样表面的碳链以及芳香环等产生疏水键合作用,使得其亲水基团外露,增强亲水性。虽然从此方面来看用 SHMP 以及 CMC-Na 对煤样进行处理并不利于浮选的高效分离,但值得注意的是 SHMP 以及 CMC-Na 均为阴离子型分散剂,其与煤样表面吸附后,煤样与煤样之间静电排斥作用增强,使得煤样之间的分散性提升,与此同时加强了煤样与脉石矿物之间的分离,夹矸以及细泥罩盖现象减弱,进而提升浮选效果。总体来说,SHMP 以及 CMC-Na 的加入,药剂分散作用占据主导地位,强于药剂的吸附改性作用。这与浮选结果相一致。

2.4.2 介观官能团分析

利用红外光谱研究了不同磨矿时间和不同药剂在矿物表面的吸附机理。图 9 显示了不同磨矿时间以及使用不同药剂后的矿物的 FTIR 光谱。处理煤样的药剂用量与浮选实验的最佳用量一致。在图 9 所示的 FTIR 光谱中,3 000~3 500 cm^{-1} 的区域属于—OH 键的拉伸振动特征峰,2 914 cm^{-1} 处的峰属于 CH_2 在脂肪族基团上的不对称伸缩振动^[24],1 350~1 490 cm^{-1} 以及 1 450 cm^{-1} 处的峰属于 CH_2 的伸缩振动峰,在 1 005 cm^{-1} 附近的峰属于芳烃上酚变形的 C—O—C 的伸缩振动,665~910 cm^{-1} 处的峰属于芳香环部分的伸缩振动。

由图 9(a)可以发现随着磨矿时间增加,— CH_2 、C—O—C、—OH 以及芳香环处的峰值逐渐增强,可

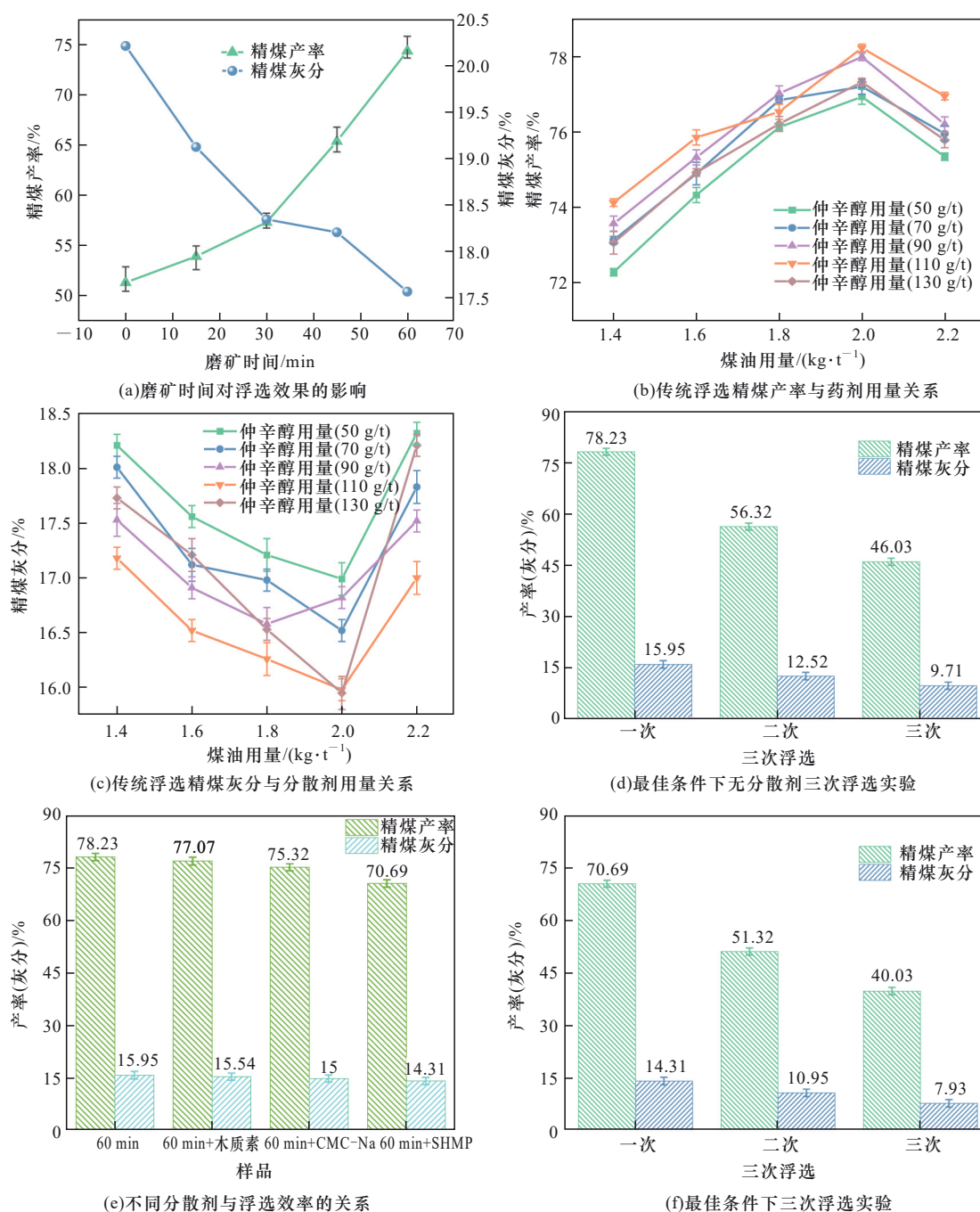


图7 浮选试验结果

Fig. 7 Flotation test results

能的原因是,磨矿时间增加导致其粒径变小,比表面积增加,随之暴露出更多新鲜的碳质表面,使得 $-\text{CH}_2$ 以及芳香环处的峰值增强。众所周知,磨矿时间增加伴随着新鲜表面增加的同时其氧化程度也随之增加,因此其 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $-\text{OH}$ 的峰值同样增强,但可以发现其表面整体表现为疏水性增强,更加有利于浮选分离。

图9(b)为加入不同分散剂后的红外光谱图。可以发现加入SHMP以及CMC-Na后,其 $-\text{OH}$ 以

及 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 部分的峰值大幅增强,而芳香环部分的峰值相应减弱,这是由于SHMP的环状结构可能与芳香环产生 $p-\pi$ 堆叠作用,使得SHMP药剂的含氧官能团暴露在表面。总体表现为亲水性增强。而加入CMC-Na后,与其他药剂相比其 $-\text{OH}$ 部分峰值增强最为明显。CMC-Na的主体为碳链,碳链容易与碳质表面产生疏水键合作用,使得其侧链 $-\text{OH}$ 结构暴露在表面,所以其亲水性有所增强。而加入木质素后,其亲水性官能团部分峰值略微减弱, $-\text{CH}_2$ 以

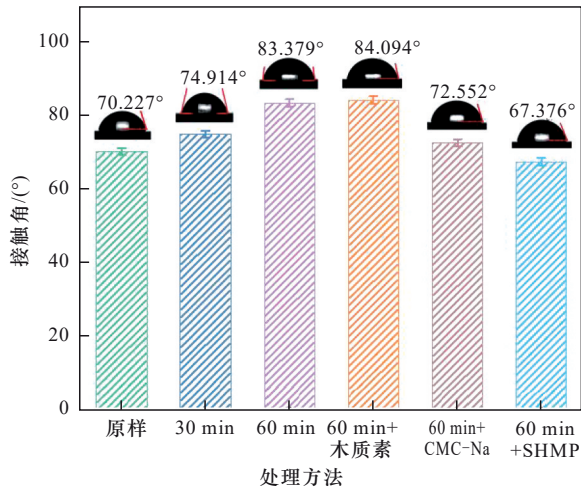
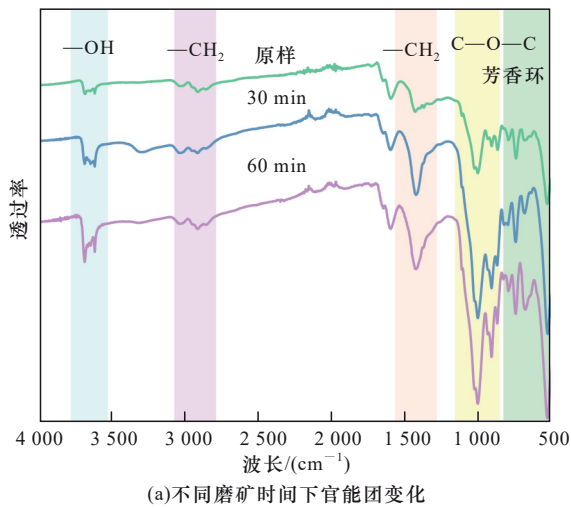
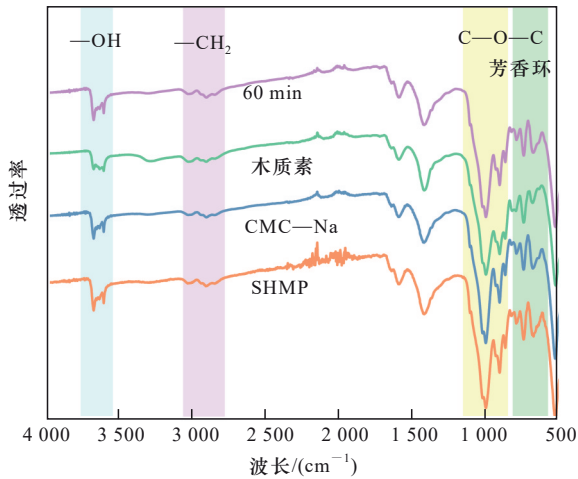


图 8 润湿性实验结果
Fig. 8 Wettability test results



(a)不同磨矿时间下官能团变化



(b)添加药剂前后官能团变化

图 9 FTIR 实验结果

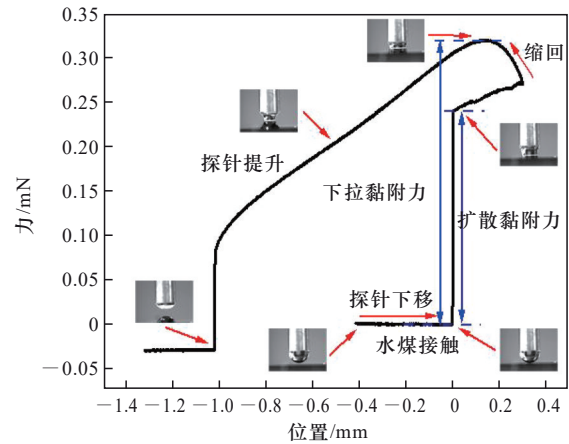
Fig. 9 FTIR spectra

及芳香环处的峰值略微增强。可能的原因是木质素结构中的苯环容易与芳香环部分产生 π - π 堆叠作用使得其碳链端暴露在表面,而木质素结构中的-OH部分容易与煤表面的亲水官能团产生极性作

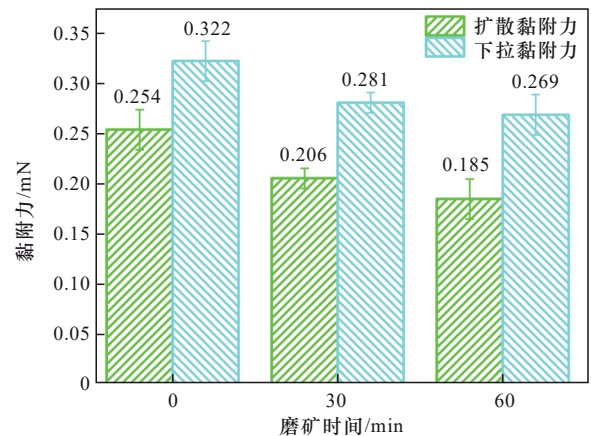
用,使得苯环以及碳链部分主体暴露,总体表现为疏水性增强,但其总体变化较小,几乎并未产生吸附。

2.4.3 黏附力测试

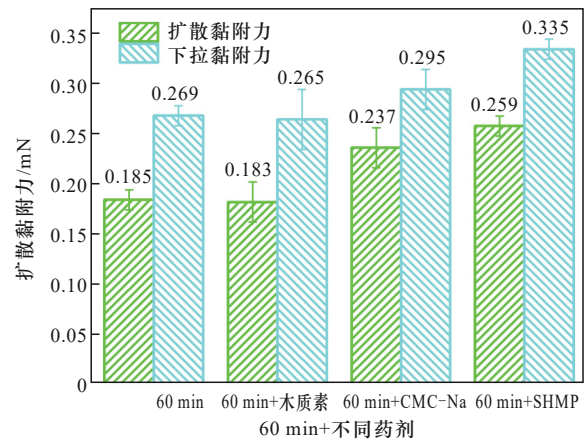
黏附力测试结果见图 10。图 10(a)为煤样的受力曲线变化过程及煤样与水的黏附力测试过程的示意图,水滴与煤样接触时的黏附力称为扩散黏附力,它们缓慢分离时的黏附力称为下拉黏附力^[25,26]。



(a)黏附力在线测试示意图



(b)不同磨矿时间下黏附力变化



(c)添加不同药剂黏附力变化

图 10 黏附力测试结果

Fig. 10 Adhesion test results

如图10(b)所示,随着磨矿时间的增加,水与煤样表面之间的扩散黏附力和下拉黏附力逐渐降低。磨矿60 min的煤样的扩散黏附力测试平均值最低,为0.1850 mN,未磨矿和磨矿30 min的煤样的扩散黏附力分别为0.254和0.206 mN;同样,下拉黏附力呈降低趋势,未磨矿的下拉黏附力为0.322 mN,伴随着磨矿时间的增加,在磨矿时间为60 min时,其黏附力达到最低(0.269 mN)。结果表明,磨矿时间与黏附力呈现负相关趋势。这是由于随着磨矿时间的增加,颗粒发生细化、破裂等变化,导致新鲜表面官能团的外露,增加了煤样表面疏水性,黏附力变大。

图10(c)为磨矿与分散剂处理后的煤样与水的黏附力。由图可知,在磨矿60 min后的煤样中分别添加SHMP、CMC-Na和木质素,改性后煤样的扩散黏附力分别为0.259、0.237和0.183 mN,除木质素外都有增强的趋势。SHMP和CMC-Na是离子型分散剂,SHMP可以在中煤表面吸附并形成一层分散剂分子的保护膜,这层薄膜有助于减小煤炭颗粒之间的吸引力,使颗粒更容易分散在液体中,从而导致扩散黏附力增大。CMC-Na通过增加亲水性,减小颗粒之间的直接接触,可以减小颗粒的表面张力,从而增加扩散黏附力。木质素的添加可以有助于形成一个稳定的分散系统,防止颗粒的沉淀和聚集,确保颗粒在液体中均匀分散从而增加扩散黏附力。

在相同的磨矿时间下,下拉黏附力的大小关系为:SHMP>CMC-Na>原样>木质素。在磨矿60 min的情况下,经过SHMP处理过后的煤样与水的下拉黏附力最大,为0.335 mN,木质素的下拉黏附力最小,为0.265 mN。证明加入分散剂后煤样与水的下拉黏附力都发生了变化,而黏附力的变化间接证明了润湿性的变化。该结果与接触角实验结果相一致。

2.5 分散性测试

图11为煤颗粒表面Zeta电位与磨矿时间和添加不同药剂的关系,随着磨矿时间增加,Zeta电位的绝对值逐渐增大,由11.58增加到20.46 mV,这是因为随着磨矿时间的增加,解离程度逐渐加深,煤粉表面含有的羧基($-\text{COOH}$)、羟基($-\text{OH}$)等极性官能团暴露了出来,在水中发生电离,使得煤表面表现出负电性,且绝对值逐渐增大。煤样分别与适量的木质素、CMC-Na、SHMP作用后,Zeta电位的绝对值出现不同程度增加,加入适量木质素的煤样,Zeta电位的绝对值由20.46增加到23.22 mV,同时也间

接表明木质素的吸附量较小。加入适量CMC-Na的煤样,Zeta电位的绝对值由20.46增加到26.89 mV。加入适量SHMP的煤样,Zeta电位的绝对值由20.46增加到34.50 mV,可能的原因是所用药剂均为阴离子药剂,与煤表面产生吸附后,将原有的正电性官能团覆盖,使得药剂的阴离子型官能团暴露,整体表现为Zeta电位绝对值增加。本文所用煤样为重介中煤,夹矸现象严重,通过超细磨矿降低夹矸现象的同时,适当加入药剂还可以通过静电排斥作用将煤样大幅度分散,降低碳质与脉石矿物的团聚概率,总体增强浮选分离效果。其中加入SHMP的电位变化最明显,说明加入SHMP的分散效果最好,浮选精煤的产率相应提高。

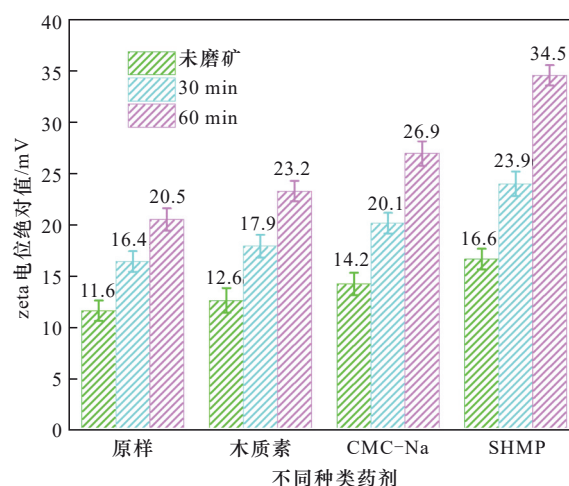


图11 Zeta电位测试结果

Fig. 11 Zeta potential values

3 结论

1)通过浮选实验结果发现,磨矿最佳时间为60 min,煤油最佳用量为2 kg/t,仲辛醇最佳用量为110 g/t,最佳处理药剂为SHMP。此种组合下灰分较原煤降低11.42%。

2)磨矿后煤表面解离出更多新鲜的炭质表面,烷基链等疏水官能团外露,使得其总体疏水性增强。60 min为临界磨矿时间,随后粒径变化趋于平缓。

3)木质素在煤样表面几乎不吸附。CMC-Na的主体为碳链,碳链部分容易与碳质表面产生疏水键合作用,使得其侧链 $-\text{OH}$ 结构暴露在表面。SHMP的环状结构可能与芳香环产生 $p-\pi$ 堆叠作用,使得SHMP药剂的含氧官能团暴露在表面。

4)随着磨矿时间的增加,解离程度逐渐加深,煤粉表面含有的羧基($-\text{COOH}$)、羟基($-\text{OH}$)等极性官能团暴露出来,在水中发生电离,使得煤表

面表现出负电性,中煤解离现象增强,中煤夹矸以及细泥罩盖现象减弱。

5)适当加入药剂可以通过静电排斥作用将煤样大幅度分散,降低碳质与脉石矿物的团聚概率,总体增强浮选分离效果。其中SHMP效果最佳。

总体来说,中煤超细解离以及添加分散剂预防超细解离后的团聚现象对浮选效果的协同影响分为两种因素:药剂吸附改善润湿性以及静电排斥作用下的分散性,其中,分散性占据主导因素,较吸附改善润湿性效果更好。

参考文献:

- [1] 夏阳超,蓬鹏程,邢耀文,等.基于分子对接技术的难浮煤浮选捕收剂虚拟筛选研究[J].煤炭学报,2023,48(S2):720-727.
- [2] 周玲妹,郑浩,武正鹏,等.煤炭分选过程中铅与硫的迁移与富集规律[J].煤炭学报,2023,48(2):1017-1027.
- [3] Weng X, Li H, Song S, et al. Reducing the entrainment of gangue fines in low grade microcrystalline graphite ore flotation using multi-stage grinding-flotation process[J]. Minerals, 2017, 7(3):38.
- [4] Mu Y, Cheng Y, Peng Y. The interaction of lignosulfonate dispersants and grinding media in copper-gold flotation from a high clay ore[J]. Minerals Engineering, 2013(50/51):93-98.
- [5] 张钰睿,符剑刚,丁林芳,等.炼焦煤中煤解离再选的试验研究[J].煤质技术,2022,37(5):21-26.
- [6] 杨亚楠,陈江涛,徐泽洋,等.吕临能化选煤厂重介中煤再选试验研究[J].当代化工研究,2022(8):94-96.
- [7] 欧阳其春,裴宇帅,丁晴晴.稀缺炼焦煤重介中煤再选试验研究[J].选煤技术,2021,49(1):104-110.
- [8] Zeng G, Zhu Y, Chen W. A brief review of micro-particle slurry rheological behavior in grinding and flotation for enhancing fine mineral processing efficiency[J]. Minerals, 2023, 13(6):792.
- [9] 梁龙,田枫,王梦蝶,等.基于剪切速率调控强化煤炭浮选中石英的选择性絮凝[J].中国矿业大学学报,2022,51(5):988-997.
- [10] Wei R, Peng Y, Seaman D. The interaction of grinding media and collector in pyrite flotation at alkaline pH[J]. Minerals Engineering, 2020, 152:106344.
- [11] 夏灵勇,魏立勇,刘敏,等.稀缺炼焦煤中煤再选潜势研究[J].选煤技术,2019,47(1):18-23.
- [12] 赵玉清,王学东,史红军.跳汰选煤中模糊PID控制方法试验研究[J].煤炭科学技术,2010,38(7):89-91.
- [13] 田军章.泉店选煤厂中煤破碎再选的探讨[J].选煤技术,2020,48(6):71-74.
- [14] 夏文成,杨建国,朱宾,等.磨矿对氧化煤浮选效果的影响[J].煤炭学报,2012,37(12):2087-2091.
- [15] 章程,汪硕,陈方军,等.干法棒磨与球磨对炼焦煤解离特性及磨矿产物浮选影响[J].煤炭科学技术,2020,48(S1):248-253.
- [16] 王建明.重介选煤用磁铁矿粉质量评定标准研究[J].煤炭科学技术,2011,39(S1):94-97.
- [17] 余童,刘向荣,杨再文,等.两种微生物对山西晋城中高硫煤脱硫最佳工艺条件研究[J].煤炭转化,2023,46(6):57-69.
- [18] 梁川.研磨预处理改善风化煤可浮性的研究[D].徐州:中国矿业大学,2014.
- [19] 杨茂青.我国煤泥浮选技术的创新与应用[J].煤炭加工与综合利用,2022(11):21-26.
- [20] 邵延海,吴维明,陈桃,等.碳酸钠对黄铜矿与辉钼矿分散行为的影响机制[J].中国矿业大学学报,2023,52(2):372-379.
- [21] 杨自立.基于细泥絮凝的高灰细粒煤脱灰过程界面作用机制[D].徐州:中国矿业大学,2022.
- [22] 张鹏,姜亚伟,李伟明.新巨龙选煤厂中煤回收工艺优化研究[J].煤炭科学技术,2020,48(S2):282-287.
- [23] 李闯,许鹏云,袁志刚,等.立式辊磨机对方铅矿浮选行为的影响[J].矿山机械,2023,51(6):31-35.
- [24] 黄根,徐佳琪,黎戡正,等.调浆强化细粒煤泥浮选作用机理[J].煤炭学报,2022,47(S1):246-256.
- [25] Wen P C, Ma X M, Fan Y P, et al. Insights into the interaction of polycarboxylate with coal and kaolinite and their application in flotation[J]. Fuel, 2023, 340:127481.
- [26] Zhu C Y, Li G S, Xing Y W, et al. Adhesion forces for water/oil droplet and bubble on coking coal surfaces with different roughness[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(4):681-687.

(编辑:杨 鹏)