Vol. 31 No. 3

June 2006

文章编号:0253-9993(2006)03-0351-04

浮游选煤中抑制剂的应用及作用机理

徐初阳1,郑描1,张明旭1,王杰1,张孟邻2,王化建2,程晋国2

(1. 安徽理工大学 材料科学与工程系, 安徽 淮南 232001; 2. 淮南矿业集团 选煤厂, 安徽 淮南 232001)

摘 要:针对浮选精煤灰分普遍高于重选精煤的现状,在浮选过程中添加羧甲基纤维素 (CMC)作抑制剂来降低浮选精煤灰分,并采用红外光谱分析 (FT-IR) 对它的抑制机理进行了探讨.结果表明:当 CMC 用量在30 g/t时,可以降低精煤灰分1%~2%; CMC 能选择性地吸附在煤矸石表面,增加其表面的亲水性,扩大煤与矸石的表面性质差异,达到抑制煤矸石的目的.

关键词: 浮游选煤; 抑制剂; 降灰; 羧甲基纤维素; 红外光谱

中图分类号: TD923 文献标识码: A

Application and affect mechanism of depressant in coal flotation process

XU Chu-yang 1 , ZHENG Miao 1 , ZHANG Ming-xu 1 , WANG Jie 1 , ZHANG Meng-lin 2 , WANG Hua-jian 2 , CHENG Jin-guo 2

(1. Department of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Coal Preparation Plant, Huainan Mining Group, Huainan 232001, China)

Abstract: Based on the higher ash content in clean coal from flotation process, added arboxymethylcellulose (CMC) as depressant to reduce the ash content of clean coal. Also analyzed the depressant mechanism by FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). The results show that the ash content can be reduced by $1\% \sim 2\%$ when adding CMC 30 g/t in the flotation process, and the depressant mechanism is that CMC can selectively absorb to gangue to enhance its hydrophilic characteristics and enlarge the surface propetrties difference between coal and gangue, in order to inhibit gangue.

Key words: coal flotation; depressant; dashing; carboxymethylcellulose; FT – IR

浮游选煤是回收细粒煤的有效手段,它利用煤和矸石表面亲水性的差异,在捕收剂和起泡剂的作用下,达到浮选分离的目的. 但浮选精煤的灰分普遍高于重选精煤 2%~4%,完善细粒煤的分选在一段时间内仍是选煤技术的研究课题之一,这对减少环境污染,提高经济效益都有重要意义^[1]. 国内外对细粒煤分选的研究,大都把重点放在脱硫环节上,在物理、化学、辐射、微生物的脱硫降灰技术研究和开发等方面都有较大的进步^[2],但对浮选降灰工艺的研究较少,尤其是在添加抑制剂以提高浮选精煤质量方面的研究还少见报道.

本文结合淮南矿业集团选煤厂降低浮选精煤灰分的研究项目,采用了添加羧甲基纤维素(CMC)作抑制剂的方法,取得了明显的降灰效果,并采用红外光谱就其抑制机理作了探讨,为在浮游选煤中降低浮选精煤灰分提供了一种技术手段和理论依据.

收稿日期: 2005-12-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50474056)

作者简介: 徐初阳 (1960 -), 男, 上海人, 副教授. Tel: 0554 - 6668649, E - mail: mikexu60@ sina. com

1 实验部分

1.1 煤样的制备

试验用煤样采自淮南矿业集团选煤厂生产煤样 (1/3 焦煤). 原煤经破碎、筛分、参照 GB474 - 1996 (煤样的制备方法) 制备出实验室所用的 -0.5 mm 煤样,保存备用.

1.2 浮选实验

浮选实验方法按照《选煤实验室单元浮选实验方法》(GB4757-84)进行.试验产物处理、结果整理及误差处理按可比性试验*.所进行的浮选实验为可比性浮选试验和分步释放试验.

1.3 红外光谱的分析

采用德国 BRUKER 公司生产的 Vector33 型傅里叶变换红外/拉曼光谱仪(FT – IR),分别对羧甲基纤维素(CMC)、浮选精煤、浮选尾煤、吸附 CMC 之后的浮选精煤和浮选尾 5 种样品进行红外吸收光谱分析^[3,4],以探讨 CMC 的吸附机理. **表1 可比性浮选试验**

2 试验结果和讨论

2.1 可比性浮选试验

可比性浮选实验结果见表 1. 浮选精煤灰分为 15.40%, 灰分过高,须采取一定的措施来降低精煤 灰分.

2.2 分步释放试验

分步释放试验是了解在一定灰分条件下理论上 所能达到的最大产率 (图1). 实验条件: 矿浆浓度 为100 g/L, 药剂用量为柴油 1 000 g/t 和仲辛醇 100 g/t.

由曲线 3 可知,精煤灰分降到 10.5%,精煤理 论产率为 70% 左右.结合实验数据,当精煤产率为 87.51%时,灰分为 15.16%;而粗选、一次精选后,产率降为 78.80%,灰分却降到了 11.94%,说明一次精选过后精煤灰分降低的效果很好,但仍达不到 10%以下.为了进一步降低精煤灰分,可对泡沫产品进行抑制分散或再精选,本研究采用粗选加一次精选的浮选流程,并在精选前添加抑制剂.

Table 1 Test data of batch flotation 第1次试验 第2次试验 合 产品 名称 产率 灰分 产率 产率 灰分 灰分 22, 94 22.94 精煤 87.95 15. 24 87.07 15.94 15.40 87.51 尾煤 12.05 73.03 12.93 73.90 12, 49 73.46 计算入料 100.00 22, 20 100.00 23.10 100.00 22, 65

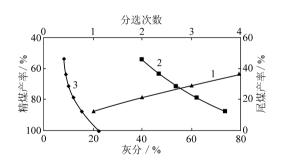


图 1 分步释放试验结果

Fig. 1 Floatability curves
1——精煤产率 - 灰分曲线; 2——尾煤产率 - 灰分曲线; 3——分选次数 - 精煤产率曲线

2.3 一次精选添加抑制剂的种类和用量试验

实验使用的抑制剂包括羧甲基纤维素 (CMC)、水玻璃、变性淀粉等,实验中添加 CMC 的效果最好. 试验条件:粗选加一次精选的浮选流程,在精选前加 CMC,矿浆浓度为 100 g/L,药剂用量:柴油为 1000 g/t,仲辛醇为 100 g/t,试验结果见表 2.

由表 2 可见:不加 CMC 时,一次精选后精煤灰分为 10.54%,随着抑制剂用量的加大,精煤灰分逐渐降低.当用量为 30~g/t 时,精煤灰分降到 9.97%,产率为 69.67%.可见一次精选、添加 CMC 作抑制剂的降灰方案是可行的,CMC 的最佳用量为 30~g/t.

2.4 工业性试验

在淮南矿业集团选煤厂进行了工业性试验,浮选工艺流程如图 2 所示。在其他工艺参数基本相同的条

^{*}煤炭科学研究院唐山分院. 选煤技术标准手册(上册). 1987.

表 2 一次精选添加抑制剂浮选试验结果

Table 2 Test data of adding CMC in concentrated flotation process

%

CMC 用量	精煤		中煤		尾煤		用儿走八
/g • t -1	产率	灰分	产率	灰分	产率	灰分	- 累计灰分
0	75. 63	10. 54	10. 67	38. 26	13.70	73. 43	22. 11
20	73. 67	10. 49	13. 07	37. 93	13. 25	73. 41	22. 41
30	69. 67	9. 97	17. 19	32. 44	13. 14	73. 84	22. 22
40	63. 25	9. 70	23. 34	26. 92	13. 41	73. 57	22. 28

件下,进行了不添加抑制剂和添加抑制剂的对比试验. 从现场 5 个点进行了采样(图 2),结果见表 3. 试验条件: 入浮浓度为 95 g/L, 矿浆流量 330 m^3/h , 捕收剂 1~000~g/t, 起泡剂 100~g/t, 添加的抑制剂 CMC 浓度为 2%, 用量为 30~50~g/t.

由表 3 可见,不加 CMC 时,二次浮选的精煤灰分降低较少,从 13.40% 到 13.35%;添加了抑制剂后二次浮选的精煤灰分则从 13.32% 降到了 11.42%,产率也稍有降低. 试验中随 CMC 用量的增加,被抑制的浮选尾煤量明显增多,通过控制 CMC 的用量,达到降低浮选精煤灰分的目的.

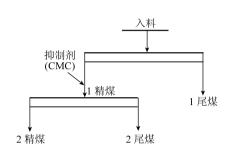


图 2 浮选工艺流程

Fig. 2 Flotation process flowsheet

表3 工业性试验结果

Table 3 Test data of industrial tests

%

试验项目 人料灰分	1 精煤		1尾煤		2 精煤		2 尾煤		
	八种灰牙	灰分	产率	灰分	产率	灰分	产率	灰分	产率
不加 CMC	19. 73	13.40	86. 32	59. 68	13. 68	13. 35	86. 18	45. 03	0. 14
添加 CMC	19. 52	13. 32	86. 59	59. 56	13. 41	11. 42	80. 02	25. 80	6. 57

3 抑制机理

利用红外光谱分析对 CMC 的吸附抑制机理进行研究. 红外谱图中主要吸收峰的归属见表 4. 浮选精煤和吸附 CMC 之后的浮选精煤样品的红外吸收光谱如图 3 所示. CMC、浮选尾煤、吸附 CMC 之后的浮选

表 4 主要红外光谱吸收峰的归属

Table 4 Classification of absorbent peak

波数/cm ⁻¹	谱峰归属			
3 400 ~ 3 500	羟基 (一OH) 的伸缩振动			
2 920 ~2 840	甲基 (—CH ₃) 及亚甲基 (—CH ₂) 的反对称和 对称伸缩振动峰			
1 500 ~1 650	C-O-C 键的骨架振动峰			
1 590 ~1 470	氢键的羰基···HO—及具有—0—取代的芳烃 C = C			
	大部分的芳烃			
1 470 ~ 1 350	甲基 (—CH ₃) 及亚甲基 (—CH ₂) 的反对称和 对称弯曲振动峰			
1 100 ~ 1 000	酚、醇、醚、酯的 C—O 键及 C—O—C 键的伸缩振动峰			

尾煤样品的红外吸收光谱如图 4 所示.

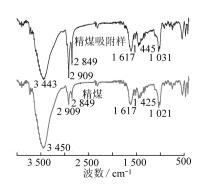


图 3 浮选精煤的 FT - IR 谱图

Fig. 3 The FT – IR spectrum of flotation concentrate

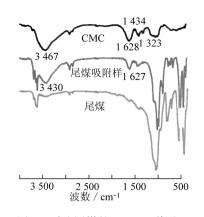


图 4 浮选尾煤的 FT - IR 谱图

Fig. 4 The FT - IR spectrum of flotation tailings

结合表4和图3可见,浮选精煤的特征吸收峰在添加抑 制剂 CMC 前后基本上没发生变化,即吸附前后没有新的官能 团产生,说明 CMC 与浮选精煤基本上不发生吸附作用.

由图 4 可见,吸附前后的浮选尾煤变化最明显的是 3 500 ~3 400 cm⁻¹处—OH 的伸缩振动吸收峰,尾煤吸附样在该区 域的吸收强度明显变强,即—OH 的作用在此得到了加强. 同 样在 1 500 cm -1 处, CMC 的 C—O—C 键骨架振动峰特征吸收 峰,在尾煤吸附样中也得到了加强. 对于 2 920~2 840 cm⁻¹ 处甲基(-CH3)及亚甲基(-CH3-1)的反对称和对称伸缩 振动吸收峰, 在尾煤和尾煤吸附样中都存在, 不能说明碳氢 键与矸石表面是否发生吸附,而 1 434 和 1 323 cm⁻¹处甲基 (一CH₃) 及亚甲基(一CH₃₋₋) 的反对称和对称弯曲振动峰 的吸收峰在尾煤吸附样中吸收强度变弱,可见碳氢键的作用在此减弱,表明碳氢键与煤矸石表面发生吸

附. 此外 CMC 样和尾煤吸附样的红外谱图中没有新的官能团产生, 即该吸附为物理吸附, 从以上分析可以推断: 矿浆中的 CMC 以碳氢键吸附在煤矸石表面, 羟基和醚基与水形成氢键, 从而 增加了煤矸石表面的亲水性,扩大了煤与矸石的表面性质差异,达到抑制煤矸石的效果.

4 结 论

- (1) 在浮游选煤中添加抑制剂是一种可行的技术措施, 能够有效地降低精煤灰分, 改善浮选效果, 对提高选煤厂的经济效益有重要意义. 在本研究中, 当 CMC 用量在 30 g/t 时, 可降低精煤灰分 1%~ 2%.
- (2) 使用抑制剂 CMC 的作用机理主要是: CMC 分子中存在极性基, 能选择性地吸附在矸石表面, 而 不与煤发生作用. CMC 吸附在煤矸石表面,从而增加了煤矸石表面的亲水性,扩大了煤与矸石的表面性 质差异,达到了抑制煤矸石的目的.
 - (3) 当 CMC 的用量增大时,会使被抑制的尾煤量增多,失去选择性,其用量在 30~50 g/t 为宜.

参考文献:

- 杨俊利,陈文卿. 我国细粒分选技术研究现状及发展方向「J]. 煤,1998(6):11~12. $\lceil 1 \rceil$
- $\lceil 2 \rceil$ 胡 军. 高硫煤脱硫降灰工艺与理论研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2000. 45~47.
- 赵瑶兴,孙祥玉. 光谱解析与有机结构鉴定[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,1992.108~116. [3]
- [4] 张国枢, 谢应明, 顾建明. 煤炭自燃微观结构变化的红外光谱分析 [J]. 煤炭学报, 2003, 28 (5): 473~475.