

ST-柴油微乳液捕收剂强化煤泥浮选的机理研究

度必阳^{1,2}, 杜瑞康¹, 顾点发³, 王建丽⁴, 聂光华^{1,2}, 唐云^{1,2}

1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025;
3. 盘州市翔宇松山资源回收有限公司, 贵州 盘州 553537;
4. 湖南工业大学 材料与先进制造学院, 湖南 株洲 412000

中图分类号: TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)04-0024-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.04.003

摘要 柴油作为煤泥浮选的捕收剂, 分散及捕收效果差、用量大。为提高柴油的分散及捕收性能, 采用 Span80 和 Tween80 两种表面活性剂对煤泥浮选柴油捕收剂进行乳化, 配制出液滴粒径小于 100 nm 的新型捕收剂 ST-柴油微乳液。通过单元浮选试验研究了煤泥浮选指标的提升效果; 通过接触角测试、Zeta 电位分析、红外光谱分析、EDLVO 理论计算等手段探讨了微乳液在煤泥表面的作用机理。ST-柴油微乳液作煤泥捕收剂时浮选效果较好, 可燃体回收率可达 68.13%, 比柴油作捕收剂时高 9.23 个百分点。与柴油相比, ST-柴油微乳液处理后纯煤表面接触角提高 17.3°; 表面 Zeta 电位绝对值减小; 煤颗粒间相互作用总能量 V_T 的能垒降低, 有利于颗粒间凝聚; 表面活性剂与煤泥表面含氧官能团发生物理吸附, 提高了煤粒表面疏水性。ST-柴油微乳液可作为一种新型高效的煤泥浮选捕收剂。

关键词 煤泥; 浮选; 柴油; 表面活性剂; 微乳液

引言

对于颗粒粒度小于 0.5 mm 的煤泥来说, 泡沫浮选是一种经济有效的方法^[1-3]。其分选原理是利用煤颗粒与其他矿物表面疏水性差异, 疏水性好的煤颗粒随气泡浮出。在实际浮选中, 为增强煤粒与矽石颗粒之间疏水性差异, 通常要加入捕收剂^[4]。捕收剂一般选择非极性烃类油, 如煤油、柴油, 这些传统油类捕收剂存在用量高、效率低的问题^[5-6]。开发新型高效煤泥浮选捕收剂成为国内外研究者关注的焦点^[7]。

传统油类捕收剂在矿浆中会分散成较大的油滴, 不溶于水, 煤颗粒通过与油滴的碰撞附着来提高自身疏水性。煤泥颗粒粒度较细, 在矿浆中更容易沿着上升气泡周围的流体流线流动, 导致细煤粒难与气泡发生碰撞吸附^[8]。以上均是造成细粒煤浮选困难的原因。在油类捕收剂基础上加入表面活性剂、助表面活性剂, 可使油/水界面张力显著降低, 增强油滴在矿浆中的分散性, 这种现象叫做乳化^[9-11]。乳化后的油类捕收剂一般会形成均一的乳化液, 其液滴直径在 400 nm 以上, 但由于其热力学不稳定的性质, 乳化液一旦停止搅拌

便会很快分层, 难以长期保存使用^[12]。选择合适的表面活性剂、助表面活性剂以及合适的用量配比, 可以与油形成一种稳定性强、外观透明的微乳液, 微乳液液滴直径相比乳化液更小, 一般在 5~100 nm 之间, 更适合作煤泥浮选捕收剂^[13-15]。

黄波^[16]用 Span80、Tween40、Octanol 配制的复合型表面活性剂与柴油、水混合, 配制出微乳型捕收剂 MEC, 较柴油相比在相同的捕收剂用量下, 浮选精煤产率更高、灰分更低。Zhao^[17]研制出 HIP 微乳型捕收剂, 浮选高灰分煤泥可燃体回收率达到 80%, 精煤灰分为 14%, 且煤油实际用量节约了 90%; 并通过絮凝动力学实验和 EDLVO 理论计算说明了 HIP 微乳液具有较高的凝聚能力。赵学敏^[18]发现当混合表面活性剂的 HLB 值在 7、8、9 时可以与柴油、水混合制备出稳定透明的微乳液。以上研究均在新型微乳液捕收剂的研制方面取得了进展, 通过表面活性剂乳化的方式提高了煤泥浮选的效率, 但在微乳液对煤泥表面作用机理研究上均未做出深入的探讨。因此本文选择 Span80 和 Tween80 两种表面活性剂制备柴油微乳液, 并对配制的微乳液均进行性质分析和浮选试验, 研究微乳液

收稿日期: 2023-05-13

基金项目: 贵州省科技计划项目([2021]一般 482)

作者简介: 度必阳(1979—), 男, 博士, 教授, E-mail: bytuo@gzu.edu.cn。

对煤泥浮选效果改善的可行性;在此基础上通过多种测试手段探讨微乳液在煤泥表面的作用机理,为后续乳化柴油的研究提供理论支持,并为细粒煤泥浮选提供高效、经济的新型捕收剂。

1 材料和方法

1.1 试样、药剂及仪器

1.1.1 煤泥性质

煤泥来自贵州省盘州某煤泥选厂浮选入料煤泥,为满足浮选要求,将煤泥磨细至 0.5 mm 以下。表 1 是煤样在空气干燥基下的工业分析和有机元素分析结果, M 为水分, A 为灰分, V 为挥发分, FC 为固定碳含量。结果表明该煤泥灰分较高, 硫含量较低。

表 1 煤泥的工业分析和元素分析

Table 1 Industrial analysis and elemental analysis of coal slime

工业分析/%				元素分析/%				
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}
1.66	56.91	15.84	25.59	32.27	2.59	9.21	0.92	0.23

根据 GB/T 477—2008 煤炭筛分试验方法, 筛分试验的各粒级的产率和灰分见图 1。煤样中小于 0.045 mm 和 0.045~0.074 mm 粒级的产率分别为 37.64% 和 35.45%, 对应灰分含量分别为 59.78%、56.93%。煤样属于细粒煤泥, 其平均粒径为 25 μm。

煤泥的 XRD 图谱如图 2 所示。煤泥主要矿物组成为石英、高岭土等脉石矿物, 这些脉石矿物的存在造成煤泥灰分较高, 细泥的夹带也会对浮选过程造成负面影响。

为获得超低灰纯煤, 在密度为 1.3 g/cm³ 的氯化锌重介质中, 通过浮沉法将煤泥中煤与脉石矿物分离, 捞取浮物中的煤并用去离子水冲洗掉表面重液, 经压滤烘干后获得灰分为 4.76% 的超低灰纯煤。

1.1.2 药剂和仪器

捕收剂为 0[#]柴油, 起泡剂用松醇油, 表面活性剂选择 Span80 和 Tween80(购自国药试剂网), 助表面活性剂选择正丁醇(购自国药试剂网), 均为实验室分析纯。浮选机选择 RK/FD 型 1.5 L 槽浮选机, 测试设备主要有 Delsa Nano C 型粒度分析仪、Dataphysics OCA20 接触角测量仪、BT-ZETA100 Zeta 电位分析仪、Thermo Scientific 6700 傅里叶变换红外光谱仪等。

1.2 柴油微乳液的制备及液滴粒径分析

1.2.1 微乳液的制备

复配体系的亲水亲油值(*HLB*)决定了体系的稳

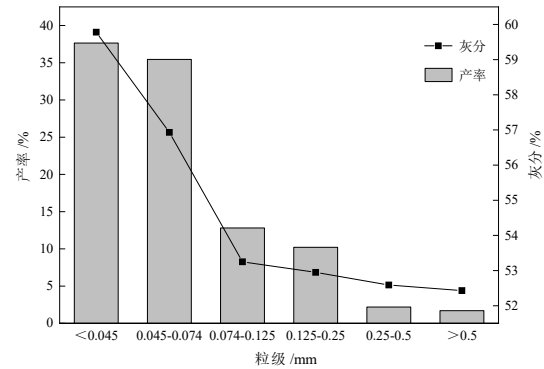


图 1 煤样筛分试验结果

Fig. 1 Experimental results of small screening of coal samples

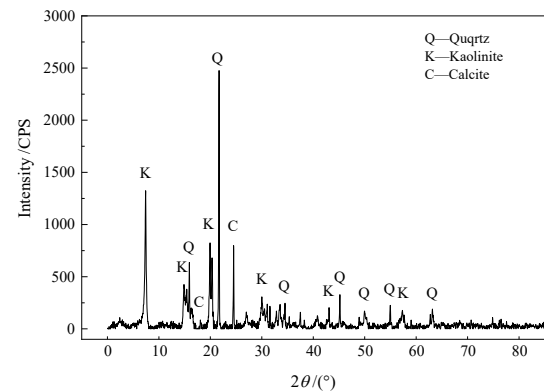


图 2 煤泥 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrum of coal slime

定性^[19], *HLB* 值的公式如下:

$$HLB_h = \frac{\sum w_i \times HLB_i}{\sum w_i} \quad (1)$$

式中: *HLB_h* 为复配体系的 *HLB* 值, *w_i* 为各表面活性剂的质量分数, *HLB_i* 为各表面活性剂的 *HLB* 值。Span80 和 Tween80 的 *HLB* 值分别为 4.3 和 15。据公式(1)分别取 Span80 : Tween80 质量比为 5.2 : 1、2.8 : 1、1.8 : 1、1.2 : 1 注入 50 mL 烧杯中, 置于磁力搅拌器上搅拌 10 min, 配制出 *HLB* 值为 6、7、8、9 的 Span80 与 Tween80 二元复配表面活性剂(简称为 ST 表面活性剂)。将配制好的 ST 表面活性剂称取定量到 50 mL 烧杯中, 按照表面活性剂 : 助表面活性剂质量比为 2 : 1 加入正丁醇, 按照柴油 : 表面活性剂质量比为 8 : 1、6 : 1、4 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 4、1 : 6、1 : 8 加入烧杯中, 置于磁力搅拌器上搅拌 10 min, 之后逐滴向混合液中加入蒸馏水, 观察现象。当溶液由澄清透明变浑浊的时候停止加蒸馏水, 并记录滴加蒸馏水量为最大补水量。根据柴油、表面活性剂+助表面活性剂、水三相的质量分数来绘制微乳液三元相图。

1.2.2 液滴粒径分析

取柴油和 ST-柴油微乳液各 0.2 mL 加入到 40 mL 蒸馏水中, 用 HK01-30BT 超声机进行超声处理(超声频率为 37 kHz), 时间为 15 min, 用 Delsa Nano C 型纳

米粒度分析仪测试其粒径分布。

1.3 浮选实验

浮选采用单元浮选实验,浮选机选择 RK/FD 型 1.5 L 槽浮选机。矿浆质量浓度为 80 g/L,松醇油(起泡剂)用量为 280 g/t,分别以柴油和 ST-柴油微乳液作为捕收剂,捕收剂用量分别为 400、600、800、1 000、1 200 g/t,叶轮转速为 2 000 r/min,充气量为 2.5 L/min。矿浆调制时间为 120 s,捕收剂、起泡剂作用时间分别为 120 s、30 s,刮泡时间为 120 s,精煤和尾煤都经过过滤、70 °C 烘干后,测得产率和灰分,再由公式(2)计算出可燃体回收率。

$$\varepsilon = \frac{M_c(100 - A_c)}{M_F(100 - A_F)} \quad (2)$$

式中: ε 为可燃体回收率,%; M_c 和 M_F 分别为精煤和原煤质量, g; A_c 和 A_F 为精煤和原煤的灰分, %。

1.4 接触角测试

接触角测试使用 Dataphysics OCA20 接触角测量仪。取超低灰纯煤和煤泥作为实验对象,将 5 g 样品与 50 ml 水混合,分别配制 3 组,磁力搅拌 10 min,其中两组分别加入 1 000 g/t 的柴油和 ST-柴油微乳液,再搅拌 10 min,过滤后自然干燥。将每组样品磨至 100% 通过 100 目(0.15 mm),在 25 MPa 压力下压成厚度约 4 mm 的煤块。每组样品制备 3 块,将制备好的试块放入干燥器中恒湿 48 h,可以减少煤孔隙和表面粗糙度的影响。测试方法选择固滴法,液体为去离子水,通过角度测量法获得接触角测量结果。每组样品测试 3 次,取平均值。测量结果如图 9、图 10 所示。

1.5 Zeta 电位分析

煤泥中含有大量高岭土等黏土矿物,测量时细泥的包覆会导致结果出现偏差,所以选用纯煤来测定煤颗粒的 Zeta 电位。将纯煤样品磨细至 5 μm 以下,取 0.04 g 加入到 40 mL 去离子水中,超声处理 5 min,配制若干组,分别加入等量的不同捕收剂作用,用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 将 pH 调至 3、5、7、9、11。使用 Zeta 电位分析仪(BT-ZET)分析其表面 Zeta 电位。如图 11 为纯煤的 Zeta 电位分析结果。

1.6 红外光谱分析(FT-IR)

不同物质的化学键或官能团不同,吸收红外辐射产生的红外吸收光谱也不同。采用傅立叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet 6700)对煤泥进行红外光谱分析,其分析方法如下:分别称量 200 mg 的溴化钠和 2 mg 的煤泥,并使用酒精清洗过的玛瑙研钵研磨两者的混合物。将研磨好的样品装入模具中压片,在 30 MPa 下保持 20 min,压成透明的薄片。测试前打开红外光,先采集背景,再测其余样品,所有样品

均使用同一背景,而且一次性测完。测试结果如图 12 所示。

1.7 EDLVO 理论计算

采用扩展的 DLVO 理论来描述溶液中粒子间相互作用总能 V_T , 规定 V_T 为:

$$V_T = V_W + V_E + V_H \quad (3)$$

式中: V_W 为范德华相互作用能, V_E 为静电相互作用能, V_H 为疏水相互作用能。

两个球形颗粒之间的范德华相互作用能可表示为:

$$V_W = -\frac{A_{123} \times R}{12H} \quad (4)$$

式中: H 为球形颗粒之间的距离, m; R 为颗粒半径, m; 由筛分试验得煤泥颗粒平均粒径为 25 μm 。 A_{132} 为存在第三种介质时两种材料之间的 Hamaker 常数,可由式(5)计算:

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (5)$$

式中: A_{11} 、 A_{22} 、 A_{33} 分别为煤颗粒、捕收剂、水在真空中的 Hamaker 常数,煤、水、柴油在真空中的 Hamaker 常数分别为 6.1×10^{-20} J、 3.7×10^{-20} J、 8.5×10^{-20} J,微乳液的有机组分与柴油相似,其 Hamaker 常数与柴油近似,为 9.0×10^{-20} J。

当两个球形颗粒在介质中接近时,扩散层中带电离子的重叠产生了静电相互作用能,计算方法为:

$$V_E = \frac{1}{2} \varepsilon_a R \varphi_0^2 \ln[1 + \exp(-kH)] \quad (6)$$

式中: ε_a 为分散介质绝对介电常数($6.95 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), H 为两个粒子表面距离, m; φ_0 为粒子表面电动电位, mV; k 为 Debye 长度,取 $3 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。

球形颗粒间的疏水作用能按照拉-捷经验公式计算:

$$V_H = -2.5 \times 10^{-3} h_0 R k_1 \exp\left(\frac{H}{h_0}\right) \quad (7)$$

式中: k_1 为不完全疏水化系数, $0 \leq k_1 \leq 1$; h_0 为衰减长度, m; 两者计算式为:

$$k_1 = \frac{\exp\left(\frac{\theta}{100} - 1\right)}{e^{-1}} \quad (8)$$

式中: θ 为煤在水中的润湿角。

煤颗粒在溶液中相互作用由相互作用总能 V_T 决定, $V_T > 0$, 颗粒相互排斥,处于分散状态; $V_T < 0$, 颗粒相互吸引,处于凝聚状态。

2 结果与分析

2.1 柴油微乳液的配制分析

2.1.1 ST-柴油微乳液三元相图分析

为配制出稳定透明的微乳液,将亲油的表面活性

剂 Span80 和亲水的表面活性剂 Tween80 混合, 复配表面活性剂的 HLB 值为 6、7、8、9。该四种复配表面活性剂分别与一定比例的柴油、水和醇可以配制出稳定性较高的柴油微乳液。该微乳液体系为三元体系: 柴油、水、表面活性剂+醇。可以根据这三种物相的质量分数绘制出三元相图, 微乳液三元相图可以根据微乳区的大小直观地评价微乳效果^[20]。图 3、4、5 和 6 分别为 HLB 值为 6、7、8、9 的 ST 表面活性剂所配制的微乳液的三元相图, M 为微乳区。以 100 为三元相图的边长, 各微乳区的面积如表 2 所示。

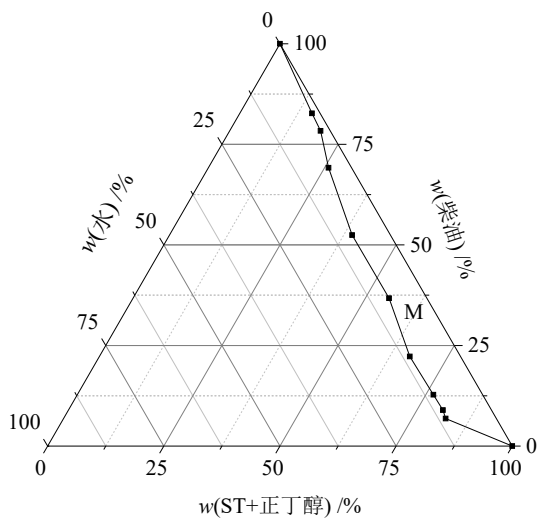


图 3 HLB=6 时 ST-柴油微乳液三元相图
Fig. 3 Ternary phase diagram of ST microemulsion at HLB=6

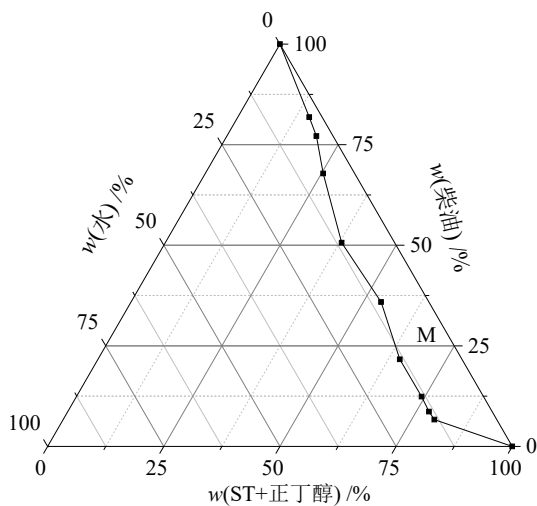


图 4 HLB=7 时 ST-柴油微乳液三元相图
Fig. 4 The ternary phase diagram of ST microemulsion at HLB=7

亲水性好的表面活性剂与亲油性好的表面活性剂复配使用时容易产生协同增效作用, 分散效果更好, 复配后的表面活性剂仍可用 HLB 值来表示其亲水、亲油能力。由图 3、4、5、6 和表 2 可得, ST 表面活性剂 HLB 值为 8 时, 微乳区面积最大为 1 013, 此时微乳效果最好。HLB 值为 6 时, 微乳区面积最小为 635, 此

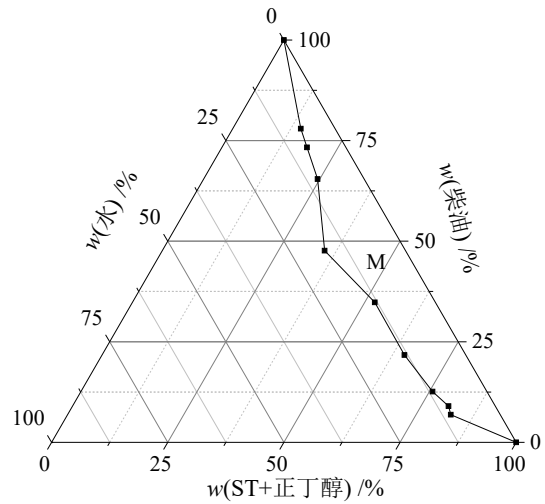


图 5 HLB=8 时 ST-柴油微乳液三元相图
Fig. 5 Ternary phase diagram of ST microemulsion at HLB=8

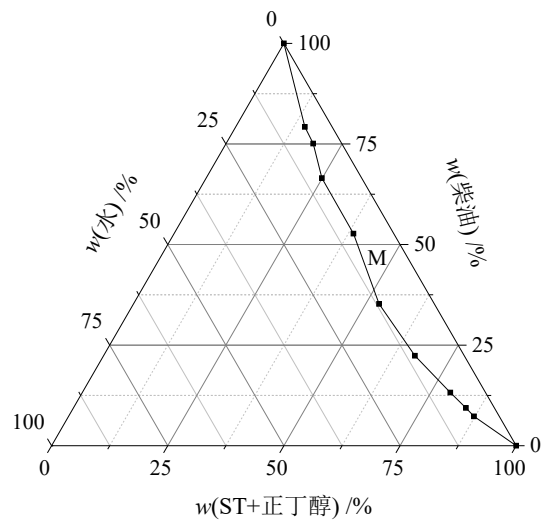


图 6 HLB 值=9 时 ST-柴油微乳液三元相图
Fig. 6 The ternary phase diagram of ST microemulsion at HLB = 9

表 2 不同 HLB 值的 ST-柴油微乳液三元相图微乳区面积
Table 2 Microemulsion area of ST microemulsion ternary phase diagram with different HLB values

HLB 值	6	7	8	9
微乳区面积	635	819	1 013	773

时微乳效果最差。因此选择 HLB 值为 8 的 ST 表面活性剂制备微乳液。

2.1.2 ST-柴油微乳液液滴粒径分析

微乳液的粒径是评价其浮选捕收性能的重要参数, 对浮选的效果有着至关重要的影响。在煤泥浮选时, 煤颗粒需要在矿浆中与捕收剂充分接触, 提高自身表面疏水性。柴油液滴粒径较大, 分散在矿浆中时不易与细小的煤颗粒接触。微乳液通过表面活性剂对柴油的改性, 使较大液滴分散成较小的液滴, 与煤

颗粒接触更加充分,能更好改善煤颗粒表面疏水性,改善浮选效果^[21]。柴油和 ST-柴油微乳液的粒径分析如图 7 和表 3 所示。

由图 7 和表 3 可知,柴油液滴粒径最大,为 1 648.4 nm,说明柴油在矿浆中分散性较差。ST-柴油

微乳液的粒径较小,为 94.2 nm,ST-柴油微乳液液滴直径分布峰更窄,说明其粒度分布更均匀。液滴粒径越小在矿浆中的比表面积越大,大的比表面积使 ST-柴油微乳液在矿浆中更好地分散,与煤颗粒接触更加充分,能更好地改善煤泥浮选。

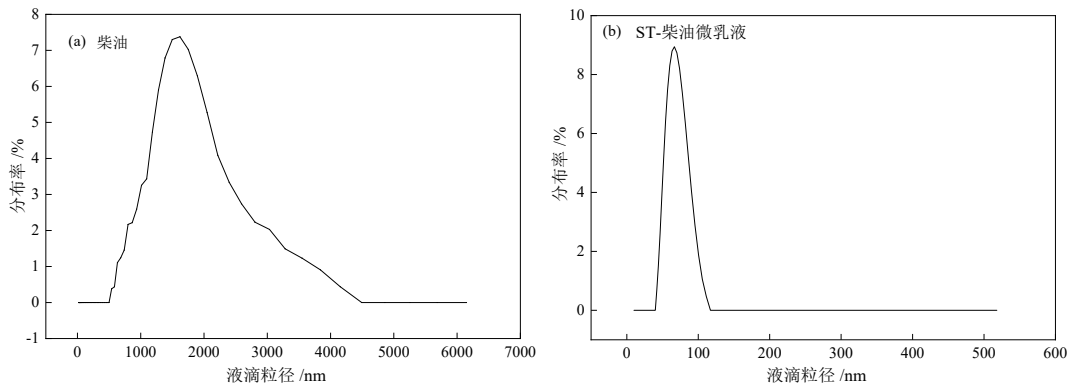


图 7 液滴粒径分布
Fig. 7 Drop size distribution

表 3 液滴平均粒径
Table 3 Average droplet size

种类	柴油	ST-柴油微乳液
平均粒径/nm	1 648.4	94.2

2.2 浮选实验结果分析

选择柴油和 ST-柴油微乳液作为捕收剂,捕收剂用量分别为 400、600、800、1 000、1 200 g/t,煤泥浮选实验结果如图 8 所示。图 8 显示可燃体回收率随着柴油或 ST-柴油用量的增加而逐渐增加,但在同等用量条件下,采用 ST-柴油可燃体回收率都显著高于采用柴油时的可燃体回收率。当柴油与 ST-柴油微乳液用量都为 1 200 g/t 时,可燃体回收率分别为 58.90%、68.13%。结果表明,柴油经表面活性剂乳化后,可燃体回收率显著提高。ST-柴油微乳液的粒径小,可以更好地扩散到矿浆中,提高了捕收性能^[22]。微乳液会显著提高

浮选精煤的灰分,说明柴油微乳液会导致高灰分物质在泡沫中的富集,煤泥中的杂质矿物也会随着这些泡沫被收集到精矿槽中。微乳液作捕收剂时,回收率提高的同时,也降低了一定的选择性。随着小粒径的微乳液在矿浆中的分散,与更细的黏土矿物接触的概率也增大,从而导致这些杂质矿物也随气泡被刮出,使精煤产品灰分升高。

2.3 接触角测试分析

接触角决定了物质表面疏水性程度,接触角越大的颗粒疏水性越好,可浮性也越好,颗粒可浮性定义为:

$$F = 1 - \cos\theta \quad (9)$$

式中: F —颗粒可浮性; θ —接触角。

分别对柴油、微乳液处理过的纯煤和煤泥进行了接触角测试,测量时截取液滴落下瞬间图像,用角度测量法测得表观接触角。测试结果如图 9、图 10 所示。经柴油、ST-柴油微乳液作用后,纯煤的接触角从 74.6°分别增大至 84.6°和 101.9°;煤泥的接触角从 26.0°分别增大至 31.7°和 43.8°。经捕收剂作用后的煤颗粒疏水性提高,与亲水性的脉石矿物更容易分离,浮选效果得到改善;微乳液作用效果较柴油更加明显,经微乳液作用后的煤颗粒接触角提高更多,疏水性更好。ST-柴油微乳液中的 Span80、Tween80 含有不饱和烷基,亲水性比饱和和烷基要好,可以更好地与煤表面活性基团作用,从而提高煤表面疏水性^[23]。

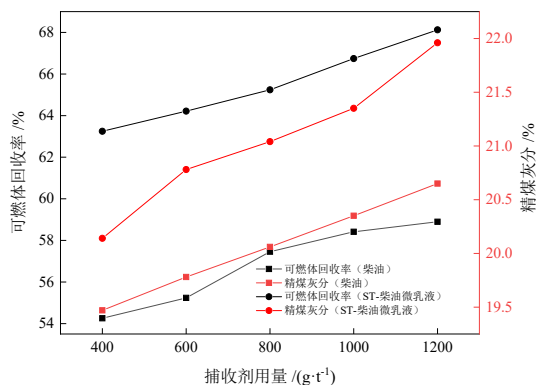


图 8 不同捕收剂浮选煤泥时可燃体回收率与灰分随捕收剂用量变化

Fig. 8 Changes of combustible recovery and ash content with collector dosage in flotation of coal slime with different collectors

2.4 Zeta 电位测试分析

图 11 为纯煤的 Zeta 电位分析。由图 11 可知,纯煤在矿浆中表面电位随着 pH 值增大而降低,负电荷



图 9 纯煤接触角测试结果(a)纯煤、(b)纯煤+柴油、(c)纯煤+ST-柴油微乳液
 Fig. 9 Contact angle test results of pure coal (a) pure coal, (b) pure coal + diesel oil, (c) pure coal + ST microemulsion

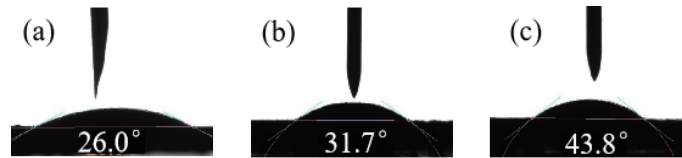


图 10 煤泥接触角测试结果(a)煤泥、(b)煤泥+柴油、(c)煤泥+ST-柴油微乳液
 Fig. 10 Contact angle test results of slime (a) slime, (b) slime + diesel oil, (c) slime + ST microemulsion

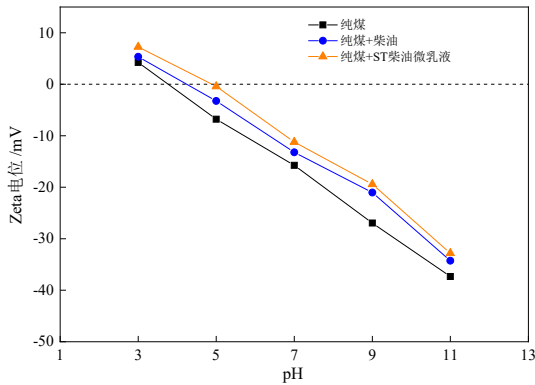


图 11 纯煤 Zeta 电位分析结果
 Fig. 11 Zeta potential analysis of pure coal

数量增加。pH 为 3.76 时, 纯煤表面 Zeta 电位为 0, 达到等电点。经柴油和 ST-柴油微乳液处理后, Zeta 电位升高, 等电点的 pH 值分别为 4.26 和 4.93。在 pH 大于 5 时, 经柴油和 ST-柴油微乳液处理后纯煤的 Zeta 电位绝对值降低, pH 为 7 时 Zeta 电位分别为 -13.22 mV 和 -11.22 mV。由于颗粒带同种电荷, 表面 Zeta 电位绝对值越小, 颗粒间静电排斥力越小, 因此纯煤经 ST-柴油微乳液作用后煤颗粒间静电排斥力减小, 有利于煤颗粒间凝聚, 同时降低了煤颗粒与气泡间的凝聚阻力, 从而促进了煤颗粒与气泡的黏附, 提高了可浮性。

2.5 红外光谱分析 (FT-IR)

捕收剂作用后的煤泥红外图谱中各峰值的变化情况反映了其官能团和基团的变化情况。图 12 为不同捕收剂作用后煤泥红外光谱图。

在波数为 3 000~4 000 cm^{-1} 范围内, 1 593 cm^{-1} 处形成的振动峰是由 C=C 或氢键缔合的羰基(C=O)伸缩振动引起的, 三种样品中均存在该峰, 经 ST-柴油微乳液作用后该峰的强度明显增强, Span80 和 Tween80 中含有极性基团 C=O 和 C-O, 微乳液吸附到煤泥表面时, 该峰强度增大。1 350、1 112 和 1 035 cm^{-1} 处的

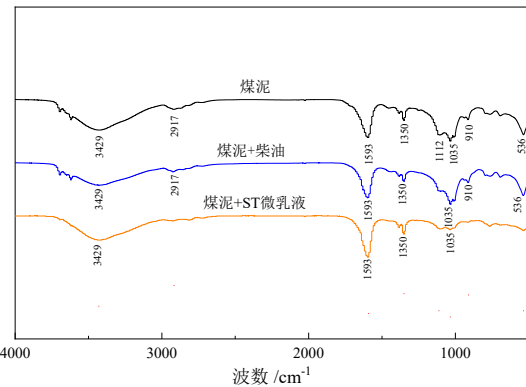


图 12 煤泥表面红外光谱图
 Fig. 12 Infrared spectra of slime surface

振动峰是由酚、醇、醚、酯类物质中的 C-O 伸缩振动引起的, 在波数为 1 000~3 000 cm^{-1} 范围内, 1 350 cm^{-1} 处该峰经药剂作用前后无明显变化, 经捕收剂作用后 1 112 cm^{-1} 处的振动峰消失, 微乳液作用后 1 035 cm^{-1} 处的振动峰强度明显减弱, 非极性基团吸附到煤泥表面, 与亲水的 C-O 基团发生了吸附作用, 导致该处峰强度减弱。

捕收剂作用后煤泥的红外光谱均未产生新峰, 说明药剂在煤泥表面的吸附作用为物理吸附, 煤泥含氧官能团较多, 表面亲水性较强, 不利于浮选。捕收剂与含氧官能团发生物理吸附, 提高了煤泥表面的疏水性, 微乳液作用效果优于柴油, 更有利于煤泥的浮选。

2.6 EDLVO 理论计算分析

根据公式(3)、(4)、(6)、(7)计算出柴油、ST-柴油微乳液作用过的纯煤颗粒间的相互作用能 V_w 、 V_E 、 V_H 、 V_T , 结果如图 13 所示。药剂作用前后煤粒间的范德华相互作用能 V_w 始终为负值, 煤粒之间存在吸引能, 范德华作用能的数量级较小, 所以在研究煤颗粒间相互作用能时可以忽略不计。煤颗粒间静电相互作用能 V_E 为正值, 煤颗粒间存在相互排斥的静电作用能, 经柴油和 ST-柴油微乳液作用后, 静电作用能

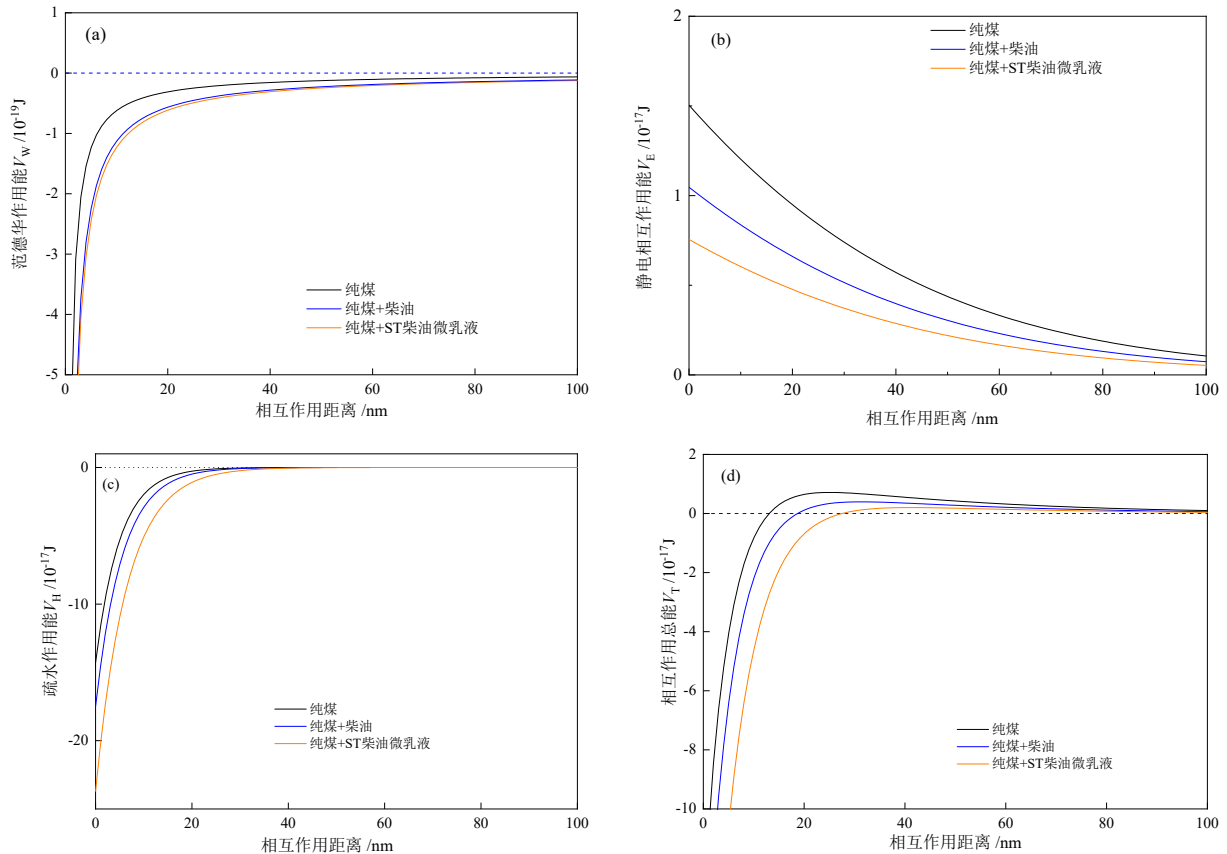


图 13 煤颗粒间相互作用势能曲线
Fig. 13 Potential energy curve of interaction between coal particles

减小。煤颗粒与捕收剂接触使煤粒表面的水化作用减弱,导致其表面带电荷量减少。煤颗粒间疏水作用能 V_H 为负值,颗粒间存在相互吸引的疏水作用能,经 ST-柴油微乳液作用后煤颗粒间疏水作用能显著增大,有利于煤颗粒间凝聚。煤颗粒间相互作用距离由大减小时, V_T 出现一个峰值(能垒),随后下降到负值。纯煤的能垒为 7.1×10^{-18} J,经柴油作用后能垒降低到 3.9×10^{-18} J,而经 ST-柴油微乳液作用后能垒降低到 2.1×10^{-18} J。煤颗粒经 ST-柴油微乳液作用后产生凝聚时需要克服的排斥力最小,最容易发生凝聚,有利于浮选的进行。

3 结论

本文研究了 Span80、Tween80 两种表面活性剂复配对柴油的改性效果,并研究了 ST-柴油微乳液作为捕收剂对煤泥浮选改善效果,用测试分析手段验证了其作用机理。主要结论如下:

- (1) ST 复合型表面活性剂的 HLB 值为 8 时,微乳液三元相图的面积最大为 1013,微乳效果最好。柴油平均粒径为 1648.4 nm,粒径最大。ST-柴油微乳液的平均粒径为 94.2 nm,粒径最小且粒径分布最均匀。
- (2) ST-柴油微乳液作捕收剂时,在矿浆中分散效果最好,捕收效果优于柴油,捕收剂用量为 1200 g/t 时,

煤泥浮选的可燃体回收率为 68.13%。柴油和 ST-柴油微乳液均可提高煤颗粒表面疏水性,柴油作用后煤颗粒接触角提高 10° ,ST-柴油微乳液作用后提高 27.3° 。

(3) 矿浆中加入柴油和 ST-柴油微乳液后,煤颗粒表面 Zeta 电位绝对值减小,表面电荷量减少,有利于颗粒凝聚;表面活性剂的亲水基团会与煤泥表面含氧官能团发生物理吸附,提高表面疏水性。煤颗粒经 ST-柴油微乳液作用后能垒较低,产生凝聚时需要克服的排斥力较小,有利于煤颗粒间凝聚。

参考文献:

- [1] 李琳,刘炯天,王运来,等.阴-非离子表面活性剂微乳捕收剂的制备及应用[J].煤炭学报,2014,39(11):2315-2320.
LI L, LIU J T, WANG Y L, et al. Preparation and application of anionic-nonionic surfactant microemulsified collector[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(11): 2315-2320.
- [2] Arriagada S, Acua C, Vera M. New technology to improve the recovery of fine particles in froth flotation based on using hydrophobized glass bubbles[J]. Minerals Engineering, 2020, 156.
- [3] 陈奎,宋璨,曹曦,等.废轮胎热解制备煤泥浮选捕收剂的试验研究[J].煤炭科学技术,2011,39(2):115-118.
CHEN K, SONG C A, CAO X, et al. Experiment study on waste tyre pyrolysis to prepare collector of slime floatation[J]. Coal Science and Technology, 2011, 39(2): 115-118.
- [4] 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.

- YANG Z L. Interface mechanism of high-ash coal slime deashing process based on fine mud flocculation[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.
- [5] XIA W, ZHOU C, PENG Y. Enhancing flotation cleaning of intruded coal dry-ground with heavy oil[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161.
- [6] ATESOK G, BOYLU F, CELIK M S. Carrier flotation for desulfurization and deashing of difficult-to-float coals[J]. *Minerals Engineering*, 2001(6): 14.
- [7] 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 Y X, MA L Q, ZHANG Z L, 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.
- [8] WANG T, XIA W, LIANG L, et al. The coalescence of bubbles immersed in liquid and at the liquid-gas interface[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 142: 105924.
- [9] 白娅娜, 朱书全, 解维伟, 等. 乳化柴油捕收剂的浮选试验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2009, 37(1): 117-121.
BAI Y N, ZHU S Q, XIE W W, et al. Research on flotation test of emulsified diesel collector[J]. *Coal Science and Technology*, 2009, 37(1): 117-121.
- [10] 任聪, 樊民强, 李志红, 等. 复配药剂浮选低阶煤泥的效能研究[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(S1): 242-247.
REN C, FAN M Q, LI Z H, et al. Efficiency of compound reagents flotation of low-rank coal slime[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(S1): 242-247.
- [11] 王驰, 崔广文. Gemini表面活性剂在地沟油制备微乳捕收剂中的应用[J]. *煤炭工程*, 2019, 51(3): 130-135.
WANG C, CUN G W. Application of gemini surfactant in preparation of micro-emulsion collector made from swill-cooked dirty oil[J]. *Coal Engineering*, 2019, 51(3): 130-135.
- [12] 李志斌. 柴油乳化及其对浮选影响的研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2017.
LI Z B. Study on the emulsification of diesel oil and its effects on flotation efficiency[D]. Beijing: Coal Research Institute, 2017.
- [13] 张瑞英. 新型煤用捕收剂PCF捕收性能试验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2011, 39(6): 125-128.
ZHANG R Y. Experiment study on capture performance of new coal capturer PCF[J]. *Coal Science and Technology*, 2011, 39(6): 125-128.
- [14] CHANG Z, CHEN X, PENG Y. The interaction between diesel and surfactant Triton X-100 and their adsorption on coal surfaces with different degrees of oxidation[J]. *Powder Technology*, 2019, 342: 840-847.
- [15] 李琳, 贺萌, 李晓腾, 等. 生物基微乳捕收剂的制备及其在煤泥浮选中的应用[J]. *中国矿业大学学报*, 2022, 51(4): 779-790.
LI L, HE M, LI X T, et al. Preparation of bio-based microemulsion collector and its application in coal slime flotation[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2022, 51(4): 779-790.
- [16] 黄波, 徐宏祥, 李旭林. 微乳型捕收剂的稳定性和浮选性能的试验研究[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(9): 2878-2885.
HUANG B, XUN H X, LI X L. Experimental study on stability and flotation performance of micro-emulsion collector[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(9): 2878-2885.
- [17] ZHAO X, TANG Y, ZHAO B, et al. Collecting behaviors of high internal phase (HIP) emulsion in flotation of ultrafine high-ash content coal slime[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2022, 42(9).
- [18] 赵学敏. 基于煤油与起泡剂的微乳液配制及其煤泥浮选效果研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
ZHAO X M. Preparation of microemulsified collector based on kerosene and foaming agent and application in coal flotation[D], Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [19] 刘腾飞, 冯莉. 添加剂对乳化柴油捕收剂稳定性的影响[J]. *实验室研究与探索*, 2012, 31(12): 19-23.
LIU T F, FENG L. Effect of additives on the stability of emulsified diesel collector[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2012, 31(12): 19-23.
- [20] 史建平. WL浮选捕收剂的研制及应用[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2009(2): 17-21.
SHI J P. Development and application of WL flotation collector[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2009(2): 17-21.
- [21] XIE W, CAO G, REN X, et al. Effect of flotation promoter on the rate of coal slime flotation[J]. *Journal of Mining Science*, 2014, 50(3).
- [22] YOU X, LI L, LIU J, et al. Investigation of particle collection and flotation kinetics within the Jameson cell downcomer[J]. *Powder Technology*, 2017, 310.
- [23] 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, 2009.
XIE W W. Research on the preparation and application mechanism of the emulsified coal floatation agent[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2009.

Enhanced Flotation of Coal Slime with ST-diesel Microemulsion

TUO Biyang^{1,2}, DU Ruikang¹, GU Dianfa³, WANG Jianli⁴, NIE Guanghua^{1,2}, TANG Yun^{1,2}

1. School of Mining, GuiZhou University, Guiyang 550025, China;

2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources form Karst Areas, Guiyang 550025, China;

3. Panzhou Xiangyu Songshan Resources Recovery Co. LTD, Panzhou 553599, China;

4. College of Material and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412000, China

Abstract: As a collector for coal slime flotation, diesel oil has poor dispersion and collection effect and large dosage. In order to improve the dispersion and collection performance of diesel oil. Two surfactants, Span80 and Tween80, are used to emulsify diesel collector for coal slime flotation. A new collector ST-diesel microemulsion with droplet size less than 100 nm is being prepared. The improvement effect of slime flotation index is studied by unit flotation test. The mechanism of microemulsion on the surface of coal slime is discussed by means of contact angle test, Zeta potential analysis, infrared spectrum analysis and EDLVO theoretical calculation. When ST-diesel microemulsion is used as coal slime collector, the flotation effect is better, and the recovery rate of combustible body can reach 68.13% which is 9.23 percent higher than diesel collector. The contact angle of pure coal surface increased by 17.3° after ST-diesel microemulsion treatment compared with diesel. The absolute value of surface Zeta potential decreases. The energy barrier of the total energy V_T of the interaction between coal particles is reduced, which is beneficial to the agglomeration between particles. The physical adsorption of surfactant and oxygen-containing functional groups on the surface of coal slime improves the surface hydrophobicity of coal particles. The ST-diesel microemulsion can be used as a new and efficient collector for coal slime flotation.

Keywords: coal slime; flotation; diesel oil; surfactant; microemulsion

引用格式: 唐必阳, 杜瑞康, 顾点发, 王建丽, 聂光华, 唐云. ST-柴油微乳液捕收剂强化煤泥浮选的机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(4): 24-32.

TUO Biyang, DU Ruikang, GU Dianfa, WANG Jianli, NIE Guanghua, TANG Yun. Enhanced flotation of coal slime with st-diesel microemulsion[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(4): 24-32.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn