

# 等离子体反浮选分离黄铁矿与煤的可行性研究

朱子祺<sup>1,2</sup>

(1. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116; 2. 神东煤炭集团洗选中心, 陕西 榆林 719000)

**摘要:**为了增加黄铁矿与煤的可浮性差异,提出了采用低温空气等离子体改性的思路。采用扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)、X射线光电子能谱分析(XPS)、接触角、浮选试验研究等离子体处理对黄铁矿和有机质表面性质、可浮性的影响。SEM结果显示,改性后黄铁矿表面形貌变化不大,而有机质表面形貌变化剧烈;EDS和XPS分析表明,黄铁矿表面O含量升高,S含量降低,有机质表面O含量升高,C含量降低,且C—C、C—H键含量减少,C—O、COO—键含量急剧增加;接触角及浮选试验结果表明,处理1~5 min黄铁矿与有机质接触角差值增大了3.5~9.7倍。单独浮选时处理后黄铁矿和有机质浮出率均下降,但有机质降幅更大。等离子体改性显著扩大了黄铁矿与有机质可浮性差异,利用其进行反浮选脱除黄铁矿是可行的。

**关键词:**低温等离子体;反浮选分离;黄铁矿;煤;表面性质

**中图分类号:**TD952 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2018)01-0045-05

## Feasibility study on reverse flotation of pyrite and coal by plasma pre-treatment

ZHU Ziqi<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Jiangsu 221116, China;  
2. Shengdong Coal Group Select Center, Yulin 719000, China)

**Abstract:** In order to increase the floatability difference between pyrite and coal, the idea of using low-temperature air plasma modification was put forward. SEM, EDS, XPS and contact angle were carried out to measure the surface property of pure pyrite before and after plasma treatment. SEM detects that the surface of pyrite changed is little, while the surface morphology of organic matter change drastically with the number of cracks, depth and width increase significantly. XPS results show that the content of O increases gradually and the content of S decreases on the surface of pyrite. While, the content of O increases gradually and C decreases on the surface of organic matter. Moreover, the content of C—C, C—H decreased and C—O, COO— increases sharply. The contact angle and flotation test results indicate that the difference of contact angle between pyrite and coal treated for 1-5 min increases by 3.5-9.7 times. The floatation yield of pyrite and organic matter decrease when treated with flotation alone, and the yield of organic matter significantly reduce. The plasma modification significantly expands the difference between pyrite and organic matter, and it is feasible to inhibit the reverse flotation of coal.

**Key words:** low-temperature plasma; reverse flotation; pyrite; coal; surface properties

## 0 引 言

浮选脱硫的关键在于增加有机质与含硫矿物的可浮性差异<sup>[1-3]</sup>,浮选脱硫过程中主要通过药剂改变溶液环境<sup>[4]</sup>,但面临煤和黄铁矿可浮性相近、药剂选择性差、用量高、脱硫效率较低的困境<sup>[3-5]</sup>。矿

物表面性质是影响矿物颗粒矿化过程、与药剂作用行为、泡沫稳定性等的关键因素<sup>[6-7]</sup>。目前,浮选主要通过化学药剂及溶液环境调整矿物的表面性质,调整方式主要有捕收剂<sup>[7-8]</sup>、抑制剂、起泡剂<sup>[9]</sup>等,本质是通过药剂吸附改变矿物表面性质,以物理吸附为主,受矿浆环境影响较大。如果能够直接改变

收稿日期:2017-09-04;责任编辑:李柏熹 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.01.008

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2014BAB01B02,2014BAB01B04)

作者简介:朱子祺(1982—),男,江苏徐州人,高级工程师,硕士,从事煤岩富集和煤泥水研究。E-mail:61967312@qq.com

引用格式:朱子祺.等离子体反浮选分离黄铁矿与煤的可行性研究[J].洁净煤技术,2018,24(1):45-49.

ZHU Ziqi. Feasibility study on reverse flotation of pyrite and coal by plasma pre-treatment[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1): 45-49.

矿物表面化学组成,扩展有机质与黄铁矿润湿性差异,将为浮选脱硫提供一种新的有效途径。

低温等离子体改性具有能耗低、效率高、选择性强、均匀处理表面而不影响基体性质的优点,在材料表面改性领域应用广泛。等离子体处理深度为5~50 nm,对矿物表面性质改变非常有效且不会影响矿物本体的性质<sup>[10]</sup>。在聚合物材料<sup>[11]</sup>、纺织品<sup>[12]</sup>、建材<sup>[13]</sup>等领域,主要采用氧气、氮气等离子体改善材料表面的亲水性。

矿物浮选采用等离子体直接改性矿物表面的研究较少。Hirajima等<sup>[14]</sup>研究了低温氧等离子体改性黄铜矿和辉钼矿表面,2种硫化矿物经过低温等离子体处理后接触角均下降,经碱性溶液清洗后辉钼矿表面恢复到原有界面,而黄铜矿变化不大,可浮性差异变大。May等<sup>[15]</sup>研究了低温氧等离子体对3种硫化矿物表面性质的影响,处理后3种矿物表面氧化速率差别很大,可以实现浮选分离。Semenov等<sup>[16]</sup>研究了低温氧等离子体对煤表面性质的影响,发现处理后煤样可浮性变差。

综上,低温等离子体处理可以用于直接改变矿物表面性质进而实现浮选分离,但对于煤与黄铁矿的研究鲜有涉及。本文旨在通过研究低温等离子体对黄铁矿及有机质表面微观形貌、元素组成、接触角及可浮性的影响,探索采用低温氧等离子体提高煤与黄铁矿可浮性差异的可行性途径。

## 1 样品制备

黄铁矿样来自云浮矿区,煤样来自神东矿区煤制油厂,经破碎筛分制成15 mm见方的块状。一部分粉碎细磨至74 μm,黄铁矿经X射线荧光光谱仪分析化学组成,测得含铁43.23%,含硫52.28%,矿样纯度达95.51%,杂质主要是Si、O,可以看作纯矿物。煤样工业分析结果为: $M_{ad}$  2.87%; $V_{daf}$  30.53%; $FC_{daf}$  66.77%; $w(S)$  0.31%; $A_d$  3.84%,为超低灰煤。2种矿样可以用来表征黄铁矿纯矿物和有机质在低温等离子体处理过程中的变化特征。

## 2 试验方法

### 2.1 等离子体处理

采用PR301型等离子体发生仪在真空环境中处理矿样,等离子体激发方式为射频,工作频率13.56 MHz,真空室压强0.133 Pa,空气流量300 mL/min,处理时间1和5 min。

### 2.2 扫描电子显微镜

采用FEI公司的Quanta TM 250扫描电子显微镜观察样品表面微观形貌,选择低真空模式,放大倍数为500、1 000、2 000和4 000倍,加速电压10 kV,并采用Quantax 400-10型能量色散谱仪分析元素组成。

### 2.3 X射线光电子能谱仪

采用ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪分析样品表面1~10 nm厚度的元素种类、化学态和相对含量。源枪型为单色化的X射线铝阳极靶(1 486.6 eV),束斑尺寸900 μm<sup>[17-18]</sup>。在宽程扫描过程中通过能100 eV,步长1 eV。在XPS谱图中纵坐标代表电子计数,横坐标为电子结合能(binding energy, B. E.)。根据宽扫图计算样品表面的元素组成及含量。

### 2.4 接触角测量

采用DSA100型光学测量仪,在室温下测量处理前后样品的接触角。未处理样品清洗3次后,放置在真空干燥器中干燥;将干燥后样品固定在载物台上,采用座滴法测量接触角。滴定体积6 μL,10 s内冻结图像,取5个不同点测得的接触角平均值作为结果<sup>[19-20]</sup>。

### 2.5 浮选试验

采用2号油作为起泡剂,利用XFG挂槽式浮选机进行等离子体改性后2种样品的单独浮选。煤浮选的矿浆质量浓度50 g/L,黄铁矿浮选矿浆质量浓度100 g/L;起泡剂用量1 kg/t,搅拌转速1 800 r/min,充气量200 mL/min。将泡沫、槽底尾矿收集、过滤、烘干后得出浮选产率。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 表面形态变化

等离子体处理前后煤和黄铁矿表面微观形貌如图1所示。由图1(a)知,自然状态下的黄铁矿表面较平整,存在较多不规则多边形片状凸起,尺寸为1~10 μm;由图1(b)知,处理5 min后表面形貌较处理前平滑,整体变化不大,等离子体处理本身具有表面清洗作用,使得黄铁矿表面一些附着的杂质被清除,微观表面趋于平整。对比图1(a)、(c),自然状态下的煤微观表面比黄铁矿表面更平整,存在薄片状的凹凸及微细裂隙;由图1(d)知,等离子体处理5 min后煤样的表面形貌发生了明显变化,产生了大量的条状刻痕,形成织筋状表面,刻痕长度为2~10 μm,

宽度  $1 \sim 3 \mu\text{m}$ , 坑洼的尺寸约为  $5 \mu\text{m}$ 。煤表面形貌变化剧烈, 裂隙的数量、深度和宽度明显增加。代表无机质矿物的表面亮色区域也明显增多。在处理过程中, 等离子体具备破坏矿物表面化学键能所需要

的能量。随着处理时间的增加, 煤样表面改性在物理变化的同时伴随化学变化, 离子溅射产生了刻蚀效应与化学反应, 表面处理深度逐渐增加, 矿样表面被逐步剥蚀, 暴露出新的表面。

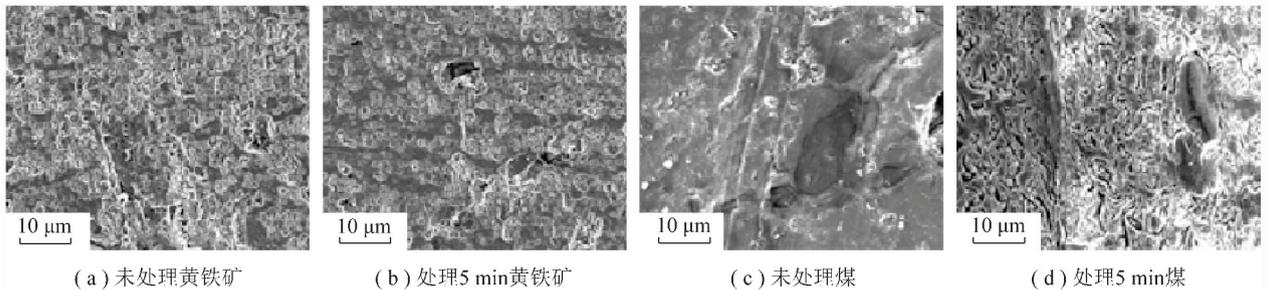


图1 等离子体处理前后煤和黄铁矿表面微观形貌变化

Fig. 1 Changes of micro-morphology of coal and pyrite on plasma surface before and after plasma treatment

### 3.2 表面元素变化

矿物表面的EDS分析结果见表1, 经等离子体处理, 黄铁矿和煤表面O含量均明显增加, 黄铁矿表面O含量增加了4.34%, 煤表面O含量增加了4.59%。2种矿物表面O元素增加的幅度相似。黄铁矿表面S元素含量明显下降, 煤表面C元素

含量也明显下降, 说明经等离子体处理后矿物表面S和C元素被氧化, 从而生成氧化物逸出矿物表面。此外, 黄铁矿表面的Fe和Si元素含量略有波动而无明显规律, 而煤表面的Mg、Al、Ca和Fe等无机元素含量均有所增加, 总量从0.40%增加到1.63%。

表1 等离子体处理前、后样品表面的EDS分析

Table 1 EDS analysis on sample surface before and after plasma treatment processes

处理时间/min	黄铁矿含量/%				煤含量/%						
	O	S	Fe	Si	O	C	N	Mg	Al	Ca	Fe
0	4.06	50.02	45.54	0.38	12.74	79.50	7.11	0.08	0.04	0.28	0
5	8.40	45.40	45.49	0.40	17.33	73.29	6.78	0.13	0.16	1.09	0.25

XPS结果与EDS相近, 如图2所示。随等离子体处理时间增加, 2种矿物表面O元素含量增加, 且幅度相似, 黄铁矿中的C和煤中的S含量降低, 其他元素含量基本不变。表2为等离子体改性前后煤的XPS分析, 随处理时间的增加, C—C含量的减少, C—H含量减少。C—O、COO—含量急剧增加, 而C=O含量减少, 含碳含氧官能团总含量增加。

表2 等离子体处理前、后煤表面碳结合态组成

Table 2 Fraction of C on bituminous coal surface before and after plasma treatment

处理时间/min	含量/%				
	C—C	C—H	C—O	C=O	COO—
0	22.22	47.54	9.41	11.79	9.05
5	10.13	39.35	21.96	4.14	24.52

### 3.3 接触角和浮选试验

等离子体处理前后黄铁矿和煤的接触角见表3。由表3可知, 黄铁矿的天然接触角为  $83.1^\circ$ , 煤的天然接触角为  $75.0^\circ$ 。随着等离子体处理时间的增加, 黄铁矿接触角逐渐降低, 处理5 min后接触角剧烈下降。煤接触角随处理时间的增加急剧下降, 在极短时间内降到0。由此可见等离子体处理1~5 min, 黄铁矿与煤的接触角差值较原始情况下增大了3.5~9.7倍, 润湿性差异显著提高。表1中黄铁矿和煤表面O增加, 黄铁矿表面S和煤表面C降低, 但整体上元素含量改变幅度不明显; 但经等离子体处理后, 煤表面的官能团发生明显变化, 表2中随着等离子体处理时间的增加, C—C、C—H含量越来越少, C—O、COO—含量逐渐增加, 疏水基团减少, 亲水基团含量增加, 从而对接触角产生影响。

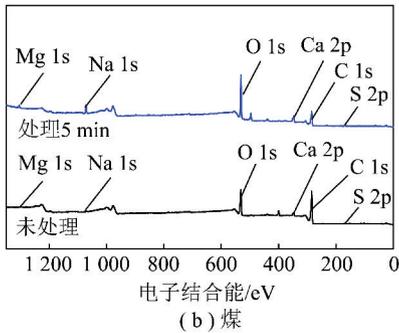
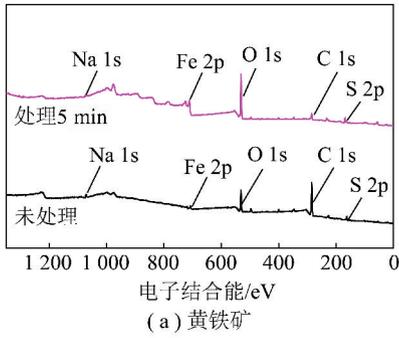


图2 黄铁矿和煤表面 XPS 宽扫图

Fig.2 XPS wide scanning spectrum of pyrite and coal

表3 等离子处理前后黄铁矿和煤的接触角

Table 3 Contact angle of pyrite and coal before and after plasma treatment

处理时间/min	接触角/(°)		
	黄铁矿	煤	差值
0	83.1	75.0	8.1
1	78.6	0	78.6
5	28.1	0	28.1

处理不同时间黄铁矿和煤的浮出率如图3所示。从图3可以看出,单独浮选试验中,未处理的黄铁矿浮出率为78%,随等离子体处理时间增加,黄铁矿浮出率逐渐减少,1 min后减至64%;煤的浮选产率降低速度更加显著,未处理煤的回收率为78%,1 min后减至10%左右。等离子体处理使有机质被有效抑制,通过等离子处理调整黄铁矿与煤的可浮性差异强化浮选分离可行。

## 4 结 论

1)经空气等离子体处理后黄铁矿表面形貌整体变化不大,而有机质表面形貌变化显著,等离子体处理促进了有机质表面的裂隙发育,向三维方向扩展,转变为丝炭化表面。

2)黄铁矿表面的Fe、S和煤表面的C在处理过程中被氧化;煤表面的含碳官能团被氧化,疏水基团

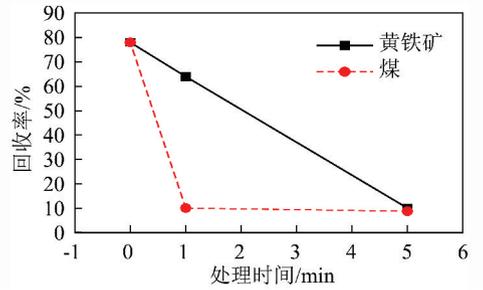


图3 处理不同时间黄铁矿和煤的浮出率(单独浮选)

Fig.3 Flotation yield of pyrite and coal treated at different time(single flotation)

如C—C、C—H含量减少,亲水基团如C—O、COO—含量增加。

3)空气等离子体处理前,黄铁矿和有机质的接触角相近,单独浮选的浮出率相近,等离子体处理后,黄铁矿和有机质的接触角差值较原始情况下增大了3.5~9.7倍,单独浮选浮出率均降低,而有机质浮出率降低更显著。

## 参考文献(References):

[1] 陈强,陈帅. 煤的微生物预处理浮选脱硫技术研究现状[J]. 洁净煤技术,2015,21(3):118-120.  
CHEN Qiang, CHEN Shuai. Research status of coal desulfurization by microbial pretreatment and flotation separation[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 118-120.

[2] 黄会蓉,金会心. 高硫煤浮选脱硫概况及其研究展望[J]. 选煤技术,2011(6):69-71.  
HUANG Huirong, JIN Huixin. General situation of high-sulfur coal flotation desulfurization and its prospect[J]. Coal Preparation Technology, 2011(6): 69-71.

[3] 刘登朝. 西曲8#高硫煤浮选脱硫试验研究[J]. 选煤技术,2015(1):13-16.  
LIU Dengchao. Experimental study on flotation desulfurization of high-sulfur coal in Xiqu mine 8#[J]. Coal Preparation Technology, 2015(1): 13-16.

[4] 解维伟,陈慧响,曹国强,等. 乳化煤油脱硫降灰效果实验研究[J]. 煤炭技术,2014,33(12):312-314.  
XIE Weiwei, CHEN Huijun, CAO Guoqiang, et al. Study on desulfuration and deashing effects of emulsified kerosene[J]. Coal Technology, 2014, 33(12): 312-314.

[5] 周长春,陶秀祥,刘炯天. 煤的微生物浮选脱硫影响因素研究[J]. 煤炭学报,2006,31(4):497-500.  
ZHOU Changchun, TAO Xiuxiang, LIU Jiongtian. Research on the influential factors of floatation desulfurization of coal by microbe[J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(4): 497-500.

[6] 郝朋,刘文礼,韩永华,等. 煤系黄铁矿晶格缺陷与可浮性的机理研究[J]. 煤炭学报,2016,41(4):997-1003.  
XI Peng, LIU Wenli, HAN Yonghua, et al. Study on the mechanism

- of coal pyrite crystal lattice defects and floatability[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(4): 997-1003.
- [7] 郑云婷,程宏志,石焕. 长焰煤表面性质及其对可浮性的影响[J]. 选煤技术, 2016(2): 11-15.  
ZHENG Yunting, CHENG Hongzhi, SHI Huan. The surface property of long flame coal and its effect on floatability of such coal[J]. Coal Preparation Technology, 2016(2): 11-15.
- [8] 张祥峰,孙伟. 阴阳离子混合捕收剂对异极矿的浮选作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 499-505.  
ZHANG Xiangfeng, SUN Wei. Flotation behaviour and mechanism of hemimorphite in presence of mixed (cationic/anionic) collectors [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 499-505.
- [9] 武薇,童雄. 简述浮选药剂进展和应用[J]. 矿产综合利用, 2011(5): 3-6, 14.  
WU Wei, TONG Xiong. Brief introduction of progress and application of flotation reagent [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2011(5): 3-6, 14.
- [10] AREFI F, ANDRE V, MONTAZER-RAHMATI P, et al. Plasma polymerization and surface treatment of polymers[J]. Pure & Applied Chemistry, 1999, 64(5): 715-723.
- [11] 孟江燕,李伟东,王云英. 低温等离子体表面改性高分子材料研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 86-89.  
MENG Jiangyan, LI Weidong, WANG Yunying. Research progress of the surface modification of polymer materials modified by low temperature plasma[J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 86-89.
- [12] 刘涛. 低温等离子体技术在纺织材料中的应用[J]. 现代纺织技术, 2013, 21(1): 60-64.  
LIU Tao. Application of low temperature plasmas technology in textile materials[J]. Advanced Textile Technology, 2013, 21(1): 60-64.
- [13] 黄河浪,薛丽丹,卢晓宁,等. 低温等离子体处理对竹片表面胶合性能的影响[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2006, 30(6): 23-26.  
HUANG Helang, XUE Lidan, LU Xiaoning, et al. Effects of low temperature plasma treating on bonding strength of bamboo strio surface[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2006, 30(6): 23-26.
- [14] HIRAJIMA T, MORI M, ICHIKAWA O, et al. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with plasma pre-treatment [J]. Minerals Engineering, 2014, 66/67/68: 102-111.
- [15] MAY F, GOCK E, VOGT V, et al. Plasma-modification of sulfides for optimizing froth-flotation properties[J]. Minerals Engineering, 2012, 35(6): 67-74.
- [16] Semenov S A, Fedorova N I, Zaoostrovskii A N, et al. Modification of mongolian coals using a low-temperature oxygen plasma [J]. Solid Fuel Chemistry, 2013, 42(2): 83-87.
- [17] 刘利,崔文权,陈鹏,等. 利用 XPS 研究低温干燥脱水过程中煤的氧化规律[J]. 煤炭技术, 2010, 29(5): 189-191.  
LIU Li, CUI Wenquan, CHEN Peng, et al. Study of oxidation rules of coal in low-temperature drying process by XPS method[J]. Coal Technology, 2010, 29(5): 189-191.
- [18] 亢旭,陶秀祥,许宁,等. 微波脱硫中有机氧赋存形态的 XPS 分析[J]. 煤炭技术, 2014, 33(7): 215-217.  
KANG Xu, TAO Xiuxiang, XU Ning, et al. XPS analysis chemical forms of organic oxygen in coal before and after microwave desulfurization[J]. Coal Technology, 2014, 33(7): 215-217.
- [19] 麻红顺,刘厚宁,严康. 不同变质程度煤的润湿性研究[J]. 煤炭技术, 2016, 35(8): 119-121.  
MA Hongshun, LIU Houning, YAN Kang. Study on different rank of coal wettability[J]. Coal Technology, 2016, 35(8): 119-121.
- [20] 王启,董宪姝,姚素玲. 紫外线对煤表面亲疏水性的影响[J]. 煤炭技术, 2016, 35(5): 314-316.  
WANG Qi, DONG Xianshu, YAO Suling. Influence of hydrophobic and hydrophilic on coal surface which functioned by ultraviolet[J]. Coal Technology, 2016, 35(5): 314-316.
- (上接第 44 页)
- [21] 秦志宏,魏贤勇,孙昊,等. 煤全组分族分离的新方法及其意义[C]//中国科协 2005 年学术年会第 20 分会场论文集. 北京: [s. n.], 2005: 371-376.
- [22] QIN Zhihong, LI Xiang, SUN Hui, et al. Caking property and active components of coal based on group component separation [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2016, 26(4): 571-575.
- [23] 秦志宏. 煤嵌布结构模型理论[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(5): 939-958.  
QIN Zhihong. Theory of coal embedded structure model[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(5): 939-958.
- [24] 杨光智,姚龙,秦延军,等. 煤热解过程中胶质体流动指数 F 的研究[J]. 煤炭转化, 2016, 39(3): 23-28.  
YANG Guangzhi, YAO Long, QIN Yanjun, et al. Study on fluidity index F of gel in process of coal pyrolysis[J]. Coal Conversion, 2016, 39(3): 23-28.
- [25] 满敬鑫,杨薇. 基于多重共线性的处理方法[J]. 数学理论与应用, 2010(2): 105-109.  
MAN Jingxuan, YANG Wei. Based on multiple collinearity processing method[J]. Mathematical Theory and Applications, 2010(2): 105-109.
- [26] 林石莲. 多重共线性修正方法的比较与应用研究[D]. 广州: 广东财经大学, 2016.
- [27] 李祥,秦志宏,卜良辉,等. 炼焦煤的官能团结构分析及其黏结性产生机理[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(4): 385-393.  
LI Xiang, QIN Zhihong, BU Lianghui, et al. Structural analysis of functional group and mechanism investigation of caking property of coking coal [J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2016, 44(4): 385-393.