电浮选-电凝聚法分离煤岩显微组分的影响因素

赵 伟^{1,2}, 屈进州^{1,2}, 李 振^{1,2}, 杨志远^{1,2}, 周安宁^{1,2}

(1. 西安科技大学 化学与化工学院,陕西 西安 710054;2. 国土资源部 煤炭资源勘查与综合利用重点实验室,陕西 西安 710021)

摘 要:利用电浮选-电凝聚方法进行煤岩显微组分的分离,考察了矿浆 pH 值、电压强度、浮选时间 以及矿浆浓度和电解凝聚对分离效果的影响。通过回收率及镜质组和惰质组的富集率对分选效果进 行了评价。结果表明:控制矿浆 pH 值、电压强度、浮选时间及矿浆浓度可调整浮选回收率及煤岩显 微组分富集率;电凝聚作用可有效强化煤岩显微组分的浮选分离,该作用受反应过程中铝离子浓度的 控制,铝离子浓度越大,絮团生成速率越快;调节阳极电化学反应速率可改变溶液体系中铝离子浓度 及其水解形式,进而控制浮选分离效果。

关键词:电浮选;电凝聚;煤岩显微组分;影响因素

中图分类号:TD923;TQ533 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2018)01-0057-06 Influencing factors of electroflotation-electrocoagulation seperation of coal macerals

ZHAO Wei^{1,2}, QU Jinzhou^{1,2}, LI Zhen^{1,2}, YANG Zhiyuan^{1,2}, ZHOU Anning^{1,2}

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Land and Resources, Xi'an 710021, China)

Abstract: The separation of coal macerals was studied by an electroflotation-electrocoagulation method. The effect of the pH of pulp, voltage intensity, flotation time, pulp concentration and electrocoagulation on separation was investigated. Separation effect was evaluated by the enrichment and recovery rate of the coal vitrinite and inertinite. The results indicate that the pH of pulp, the voltage, flotation time and pulp density can be controlled to adjuste the rate of flotation recovery and enrichment of coal macerals. The flotation separation of coal macerals can be intensified effectively with the electrocoagulation. The effect of the electrocoagulation is controlled by the concentration of aluminum ion in the reaction process, and the higher the concentration of aluminum ions is, the faster the formation rate of flocculation will be. The adjustment of the electrochemical reaction rate of the anode can change the aluminum concentration and its hydrolysis form in the solution and control the effect of flotation separation.

Key words: electroflotation; electrocoagulation; coal maceral; influencing factor

0 引 言

我国侏罗纪煤在已探明的煤炭储量中约占 39.6%,在未探明煤炭储量中高达65.5%。侏罗纪 煤中低变质烟煤约占96%,研究发现这些煤的显微 组分组成复杂,惰质组分含量普遍较高^[1-3]。而煤 的显微组分组成会直接影响煤的加工利用性 能^[4-9]。因此,从煤化工原料精细化供给角度出发, 开发煤岩显微组分的高效分选和富集技术,对于实 现煤炭转化和高附加值利用显得十分重要。

从 20 世纪 50 年代起,浮选法分离煤岩显微组 分技术受到重视, Shu^[10]、林治穆^[11]、Fecko^[12]、Jorjani^[13]、Zhao^[14]、宋强^[15]、Honaker^[16]、Hower^[17]、 Barraza^[18]等相继研究了浮选法在煤岩显微组分分

收稿日期:2017-12-20;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.01.010

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2017JM5002);国家自然科学基金资助项目(51674194)

作者简介:赵 伟(1985—),男,陕西铜川人,工程师,博士研究生,从事煤岩分选及加工利用研究。E-mail:zhaowei3859520@163.com。通讯作者:周安宁(1962—),男,教授,博士生导师。E-mail:psu564@139.com

引用格式:赵伟,屈进州,李振,等.电浮选-电凝聚法分离煤岩显微组分的影响因素[J]. 洁净煤技术,2018,24(1):57-62.

ZHAO Wei, QU Jinzhou, LI Zhen, et al. Influencing factors of electroflotation-electrocoagulation seperation of coal macerals [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1):57-62.

洁净煤技术

离中的应用,从浮选药剂、分离方式、工艺流程及参数等方面进行了较为系统的研究,在提高浮选效率和煤岩组分回收率方面仍没有取得实质性突破。电浮选是一种在浮选的液相矿浆中通入直流电场,在电场作用下,水相发生解离并经过一系列极化作用,在阴极放出 H₂,而阳极放出 O₂的方法。电浮选过程产生的气泡直径小、分散浓度高,且易于调节,同时该方法还兼有电渗析、电泳、电凝聚和电化学等作用,其在水处理过程中得到了较为深入的研究和应用,Ozyonar^[19]和 Graeme^[20]等研究了利用 Fe、Al 金属电极,电解过程生成金属氢氧化物(Fe(OH)₃,或 Al(OH)₃)的凝聚作用。

本文将电浮选方法用于煤岩显微组分分离。为 了进一步提高浮选法分离煤岩显微组分的效率和回 收率,本文在前期单槽电浮选研究基础上开发了串 联式两段电浮选装置,探讨了电浮选-电凝聚方法 在煤岩分选中的应用,重点研究阳极浮选中氧气泡 为载体的浮选和电解絮凝联合作用过程中,影响煤 岩分选效果的关键因素。

1 试 验

1.1 原料的制备

表 1	神府煤的工业分析及显微组分组成、
-----	------------------

Table 1 Proximate and maceral composition of Shenfu								
			coal	samples			%	
工业分析				显微组分				
$M_{\rm ad}$	$A_{\rm d}$	$V_{ m daf}$	$FC_{\rm ad}$	镜质组	惰质组	壳质组	矿物质	
7. 29	3.14	39.47	58.22	62.7	33.5	0.8	3.0	

由表1可知,神府煤以镜质组和惰质组为主,壳 质组含量较低,因此,将镜质组和惰质组作为主要研 究对象。

1.2 电浮选试验方法

自制的"U"形串联式电浮选装置(图1)。不同 于常规的单柱式浮选装置,也不同于常规的电浮选 柱,采用"U"形电解槽结构,通过盐桥将阴极浮选柱 和阳极浮选柱连接起来,从而形成串联式两段电浮 选装置,以利于研究电浮选-电凝聚方法的应用效 果和作用机理。浮选柱有效尺寸为28.3 cm²× 35 cm, 阴极和阳极电极均为网状铝板, 左侧为阴极 浮选柱, 右侧为阳极浮选柱, 铝板规格为 28.3 cm²× 3 mm, 铝板平面有效面积为 25.1 cm², 材料纯度> 95%。电源为直流稳压电源(0~60 V, 0~5 A)。 电浮选过程中的铝电极发生的主要的化学反应为

阴极: $2e^{-} + 2H_2O \longrightarrow H_2(g) + 2OH^{-}$ (1)

阳极:Al \longrightarrow Al³⁺ + 3e⁻ (2)

$$2H_2O \longrightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$$
(3)



flotation setup

阴极区用氢气泡作载体进行浮选,阳极区则利 用氧气泡作载体进行浮选,同时在阳极区由于有氢 氧化铝形成,从而存在凝聚作用。

针对阳极区浮选过程和电凝聚过程,重点考察 阳极区影响煤岩显微组分分离效果的关键因素。浮 选捕收剂为油酸,加入量2kg/t;起泡剂十二烷基硫 酸钠,加入量0.8kg/t。考察矿浆pH值、浮选时间、 矿浆浓度及电压强度对分离效果的影响,进行单因 素试验,调节矿浆pH值分别为3、5、7、9和11(矿浆 质量浓度20g/L,浮选时间30min,电压强度40 V);电压强度为10、20、30、40、50和60V(pH=3,矿 浆质量浓度20g/L,浮选时间30min);浮选时间为 10、20、30、40、50和60min(pH=3,电压强度40V, 矿浆质量浓度20g/L);矿浆质量浓度为10、20、30、 40和50g/L(pH=3,浮选时间30min,电压强度40V)。采用浮选收率及显微组分富集率评价分选效 果,镜质组和惰质组富集率计算公式^[21]为

$$\alpha_{\rm v} = \left(\frac{m_{1.33}}{m} - \frac{m_{1.27}}{m}\right) \times 100\% \tag{4}$$

$$\alpha_{\rm I} = \left(\frac{m_{1.39}}{m} - \frac{m_{1.33}}{m}\right) \times 100\% \tag{5}$$

式中, α_{V} 、 α_{I} 分别为镜质组、惰质组富集 率,%; $m_{1.33}$ 、 $m_{1.27}$ 、 $m_{1.39}$ 分别为密度为1.33、1.27、 1.39 g/cm³的溶液浮物质量,g; m为煤样 质量,g。

1.3 铝离子浓度测定方法

使用 HANNA 公司生产的 HI96712 微电脑铝离 子浓度测定仪测定 pH=3、电压强度 60 V 时,不同 浮选时间条件下的铝离子浓度。具体方法参照 Aluminon 试铝灵法,铝和试剂反应呈红色。

1.4 阳极浮选柱电絮凝分析试验方法

利用高速摄像拍照方法观察不同浮选时间下阳 极浮选柱中絮团凝聚现象,并采用 Image-pro plus 6.0 软件对图像进行染色处理,统计絮团占比。

2 结果与讨论

2.1 浮选收率的影响因素

矿浆 pH 值、电压强度、浮选时间及矿浆浓度对 浮选收率的影响结果如图 2 所示。



图 2 矿浆 pH 值、电压强度、浮选时间和矿浆浓度对浮物收率的影响

Fig. 2 Influence of pH pulp value, voltage strength, flotation time and pulp concentration on floats yield

由图2(a)可见,随着矿浆 pH 值的增加,浮物累积收率先增加后降低。这是由于矿浆 pH 值的改变可以调整煤粒表面电性。阳极区浮选柱中,因电解反应产生 Al³⁺,其水解程度受 pH 值大小影响,通过水解作用,形成的氢氧化铝促进了电凝聚作用,电凝聚作用越强,浮物收率越低。

由图 2(b) 可见,随着电压强度的升高,浮物收 率随之增大。电压强度主要决定电化学反应的速 率,电压越大,反应速度越快,溶液中气泡产生量越 多,同时电极消耗速率提高,形成的氢氧化铝也增 加,浮选收率持续升高表明气泡浮选的增速大于凝 聚作用。

在试验条件范围内,浮选时间与浮物收率基本 呈正相关关系(图2(c))。随着浮选时间的延长, 浮物累积收率增高。随着反应时间的延长,电极消 耗不断增加,电极表面的有效面积随之增加,浮选速 率加快,但随着电极的不断腐蚀,电极表面的有效面 积降低,减缓浮选速率。需要说明的是,在试验条件 范围内,因电极材料的耐受性,电极反应速率变化不 明显。

随着矿浆浓度的增加,浮物收率增加,且当质量 浓度约为 30 g/L 时,收率基本不再变化(图 2(d))。 这是因为随着矿浆浓度的升高,矿浆体系中可被气 泡捕获的煤粒增多,浮物收率增加,但当气泡对于煤 颗粒的可携载量足够多时,再增加矿浆浓度并不能 明显地提高浮物收率。

2.2 煤岩显微组分富集率的影响因素

2.2.1 矿浆 pH 值

矿浆 pH 值对分选后浮物镜质组富集率和沉物 惰质组富集率的影响结果如图 3 所示。





由图 3 可知,随着矿浆 pH 值的增加,浮物中镜 质组含量和沉物中惰质组含量均呈现先降低后增加 的趋势,该趋势与图 2(a)中浮物累积收率的变化趋 势相反。其原因可能是由于随着浮物量的增加,浮 物中镜质组和惰质组的绝对量均有所增加,而镜质 组的相对含量有所降低,反之亦然。矿浆 pH 值会 影响阳极电化学反应平衡,改变矿浆溶液体系中 Al³⁺浓度及其作用形式,会引起电解凝聚现象,从而 改变浮选效果。

2.2.2 电压强度

煤岩显微组分富集率随电压强度的变化结果如 图 4 所示。





由图 4 可见,随着电压强度的增加,浮物中镜质 组含量降低,这与图 2(b)浮物收率与电压强度的关 系相反,表明浮物的累积收率伴随着镜质组和惰质 组绝对量的增加,而浮物中镜质组的相对含量有所 降低。沉物惰质组的含量随着电压强度的增加有所 升高。随着电压强度增大,浮物收率增加,沉物收率 不断降低。因此,沉物中惰质组的相对含量与沉物 收率基本呈相反趋势。这可能是由于电压强度增 加,电解反应速率加快,虽然浮选体系中气泡量增 加,但电解凝聚作用亦有所增强,而惰质组更易被凝 聚沉降,致使沉物中惰质组含量增加。

2.2.3 浮选时间

浮选时间对煤岩显微组分富集率的影响结果如 图 5 所示。





Fig. 5 Influence of flotation time on enrichment rate of coal macerals

由图 5 可知,随着浮选时间的延长,浮物镜质组 含量降低,这与浮物累积收率增加有关,原因同上。 沉物中惰质组的含量随浮选时间先增加后降低,其 原因可能是:① 随着浮选时间的延长,沉物累积收 率降低,镜质组相对于惰质组可浮性较好,致使沉物 中镜质组含量越来越少,沉物惰质组的相对含量有 所升高;② 随着反应时间的延长,矿浆溶液体系中 铝离子的累积浓度不断增加,电解凝聚作用增强,而 其对于惰质组和镜质组的选择性有所降低,致使浮 选时间过长时,沉物中惰质组含量有所降低。

2.2.4 矿浆浓度

煤岩显微组分富集率随矿浆浓度的变化趋势如 图 6 所示。



由图 6 可见, 矿浆浓度升高, 浮物中镜质组的相 对含量降低, 而沉物中惰质组的相对含量先增加, 后 又略有减小。电浮选过程中浮物是通过电解气泡携 带煤颗粒获得, 而沉物则来源于未能被气泡黏附以 及通过电解凝聚作用而沉降的煤粒。气泡矿化过程 中, 其对于天然可浮性较好的镜质组具有优先吸附 的特点, 但随着矿浆浓度的增加, 其选择性有所降 低, 致使浮物镜质组含量相对降低; 相应地, 由于浮 物的累积量增加, 沉物收率降低, 由于电凝聚作用的 选择性致使沉物中惰质组的相对含量有所增加^[22]。 但当浮选气泡不可能更多地浮载煤颗粒上浮时, 惰 质组含量将不再随着矿浆浓度的升高而升高。

2.3 铝离子浓度的影响

阳极电浮选过程中铝离子含量及其水解形式将 影响电凝聚作用的强弱,从而改变浮选效果。因此, 考察了反应时间及溶液 pH 值对铝离子浓度的影 响,如图 7 所示。

由图 7(a) 可见, 阳极电解反应产生的 Al³⁺浓度 随反应时间增加不断上升, 当上升到 0.17 mg/L 左





右时趋于平衡。该趋势与图 5 中沉物中惰质组富集 率随浮选时间的变化趋势较为一致,表明铝离子浓 度的升高伴随着惰质组富集率的增加,证明了铝离 子电凝聚作用对于惰质组的选择性。

絮凝过程是 Al(OH)₃ 吸附煤颗粒而形成絮体, 絮体不断长大并下沉的过程。因此, Al³⁺的水解形 式及其浓度将影响分选过程中电絮凝的效果。溶液 pH 值决定着矿浆体系中 OH⁻的浓度, 进而决定了 Al³⁺水解化合物的形式, pH 值与铝离子赋存状态浓 度 *C* 关系如图 8 所示。







随着 pH 值增大, OH⁻浓度增大, Al³⁺浓度不断 减小, Al(OH), 含量升高; Al³⁺在 pH = 5.37 时沉淀

完全,因此在 pH=6 附近 Al³⁺浓度最低(图7(b)), Al(OH)₃含量最高(图8);但 pH>7.6 时,可能因为 絮凝剂 Al(OH)₃ 与 OH⁻生成[Al(OH)₄]⁻,此时的 [Al(OH)₄]⁻含量大于 10⁻⁵ mol/L。在 pH=10 左右 时,[Al(OH)₄]⁻与 Al³⁺双水解产生 Al(OH)₃,此时 溶液中可溶铝离子浓度降低。与此同时,由图 8 可 知,随着 pH 值的增加,溶液体系中带正电荷离子 (如 Al³⁺、Al(OH)²⁺、Al(OH)₂⁺)的浓度减小,带负 电荷离子(如[Al(OH)₄]⁻)的浓度增加。因此,矿 浆 pH 值的增加可引起 2 方面变化,即煤粒表面负 电性增加和溶液体系中铝水解阳离子化合物减少。

2.4 电凝聚絮团生长过程

利用高速拍照方法及 Image-pro plus 6.0 图片 处理软件观测了阳极浮选柱中不同反应时间下的絮 团生长状态,结果如图9所示。



Fig. 9 Formation process of flocculation

由图9可见,阳极浮选柱中电凝聚产生的絮团 的量随着反应时间的延长先增加后趋于稳定。该变 化趋势与图7(a)铝离子浓度与反应时间的关系一 致,表明絮团的增速与铝离子浓度的变化直接相关, 进一步证明了电浮选过程中电解絮凝作用是受反应 过程中铝离子浓度的控制。

3 结 论

1) 电浮选法兼备浮选及电凝聚特点, 可有效分

离煤岩显微组分。控制矿浆 pH 值、电压强度、浮选 时间及矿浆浓度可调整浮选回收率及煤岩显微组分 富集率。

2)调节矿浆 pH 值、电压强度及浮选时间可影 响阳极电化学反应速率,进而改变溶液体系中铝离 子浓度及其水解形式。控制反应过程中的铝离子浓 度及其水解形式可控制浮选分离效果。

3) 铝离子浓度与电解絮凝作用直接相关。絮 凝作用受反应过程中铝离子浓度的控制, 铝离子浓 度越大, 絮团生成速率越快。

参考文献(References):

[1] 吴春来.21世纪我国煤炭综合利用趋势浅析[J].煤化工,2000
 (4):3-5.

WU Chunlai. Trends analysis of coal comprehensive utilization in the 21^{st} Century in China[J]. Coal Chemical Industry, 2000(4): 3-5.

- [2] 韩德馨.中国煤岩学[M].徐州:中国矿业大学出版社,1996.
- [3] 李文华,陈亚飞,陈文敏,等.中国主要矿区煤的显微组分分布 特征[J].煤炭科学技术,2000,28(9):31-34.
 LI Wenhua, CHEN Yafei, CHEN Wenmin, et al. Distribution fea
 - tures of micro-constituents for coal in China main mining area [J]. Coal Science and Technoloty,2000,28(9):31-34.
- [4] HELLE S, GORDON A, ALFARO G, et al. Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana; Controls on coking[J]. Int. J. Coal Geol., 2004, 58:181-191.
- [5] ZHAO Y, HU H, JIN L, et al. Pyrolysis behavior of vitrinite and inertinite from Chinese Pingshuo coal by TG-MS and in a fixed bed reactor[J]. Fuel Process Technol, 2011,92(4):780-786.
- [6] MALUMBAZO N, WAGNER N J, BUNT J R, et al. Structural analysis of chars generated from South African inertinite coals in a pipereactor combustion unit [J]. Fuel Process Technol., 2011, 92 (4):743-749.
- [7] JIN L, HAN K, WANG J, et al. Direct liquefaction behaviors of Bulianta coal and its macerals [J]. Fuel Process Technol., 2014, 128;232-237.
- [8] 赵伟,张晓欠,周安宁,等.神府煤煤岩显微组分的浮选分离及 富集物的低温热解产物特性研究[J].燃料化学学报,2014,42
 (5):527-533.

ZHAO Wei ZHANG Xiaoqian ZHOU Anning, et al. Flotation separ ation of Shenfu coal macerals and low temperaturep yrolys is characteristics of different maceral concentrate [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(5):527–533.

[9] ROBERTS M J, EVERSON R C, NEOMAGUS HWJP, et al. Influence of maceral composition on the structure, properties and behaviour of chars derived from South African Coals [J]. Fuel, 2015, 142:9-20.

- [10] SHU X, WANG Z, XU J. Separation and preparation of macerals in Shenfu coals by flotation [J]. Fuel, 2002, 81:495-501.
- [11] 林治穆.煤显微组分的浮选法分离及富集物的热转化特性[J].山东矿业学院学报,1990,9(1):74.
- [12] FECKO P, PECTOVA I, OVCARI P, et al. Influence of petrographical composition on coal flotability[J]. Fuel, 2005, 84 (14-15):1901-1904.
- [13] JORJANI E, ESMAEILI S, KHORAMI M T. The effect of particle size on coal maceral group's separation using flotation [J]. Fuel, 2013,114:10-15.
- [14] ZHAO W, YANG F, LI Y, et al. Influence of microwave treatment under a hydrogen or methane atmosphere on the flotability of the macerals in Shenfu coals [J]. Min. Sci. Techol., 2011, 21 (6):761-766.
- [15] 宋强. 低阶煤显微组分浮选分离试验研究[D]. 呼和浩特:内蒙古科技大学,2015.
- [16] HONAKER R Q, MOHANTY M K, CRELLING J C. Coal maceral separation using column flotation [J]. Minerals Engineering, 1996,9(4):449-464.
- [17] HOWER J C, KUEHN K W, PAREKH B K, et al. Macerals and microlithotype beneficiation in column flotation at the Powell Mountain Coal Mayflower Preparation Plant, Lee County, Virginia[J]. Fuel Process Technol. ,2000,67;23–33.
- [18] BARRAZA J, PINERES J. A pilot-scale flotation column to produce beneficiated coal fractions having high concentration of vitrinite maceral[J]. Fuel, 2005, 84:1879-1883.
- [19] OZYONAR F, KARAGOZOGLU B. Treatment of pretreated coke wastewater by electrocoagulation and electrochemical peroxidation processes[J]. Sep. Purif. Technol. ,2015,150:268-277.
- [20] GRAEME J M, JACK L, ARSHAD A, et al. Evaluation of electrocoagulation for the pre-treatment of coal seam water[J]. J. Water Process Eng. ,2014,4:166-178.
- [21] 赵伟,周安宁,李远刚. 微波辅助磨矿对煤岩组分解离的影响
 [J].煤炭学报,2011,36(1):140-144.
 ZHAO Wei,ZHOU Anning,LI Yuangang. The influence of microwave-assisted grinding on coal macerals disdociation[J]. Journal of China Coal Society,2011,36(1):140-144.
- [22] 赵伟,杨志远,李振,等. 电化学处理对神木煤显微组分表面结构及可浮性的影响研究[J]. 燃料化学学报,2017,45(4):400-407.

ZHAO Wei, YANG Zhiyuan, LI Zhen, et al. Influence of electrochemical treatment on surface structure and flotability of Shenmu coal macerals [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(4):400-407.

[23] VU T P, VOGEL A, KERN F, et al. Characteristics of an electrocoagulation-electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wasterwater effluent[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 134:196-203.