

## 研究论文

## 基于响应面法优化 SDBS 对低阶煤泥浮选的促进作用

马椽栋<sup>1</sup>, 刘嘉友<sup>2</sup>, 张庆建<sup>3</sup>, 迟亚妮<sup>1</sup>, 李琳<sup>1</sup>

(1. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116;

3. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 山东 青岛 266500)

**摘要:**针对低阶煤表面含氧官能团多,传统浮选药剂分选效果较差的难题,采用阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为浮选促进剂开展了低阶煤浮选试验研究。通过单因素条件试验,确定适宜的柴油和 SDBS 用量分别为 6~9 kg/t 和 800~1 500 g/t,仲辛醇与柴油用量比为 1:10~1:5。在此基础上,采用响应面法对柴油、仲辛醇和 SDBS 的用量进行优化,优化试验结果表明,柴油、仲辛醇、SDBS 之间存在交互作用,其主效应关系为:SDBS > 柴油 > 仲辛醇,并获得了以浮选完善度为响应值的二阶回归方程,确定了柴油、仲辛醇、SDBS 的最佳用量分别为 8.57 kg/t、1.28 kg/t、1 307 g/t,此时浮选完善度的理论值为 24.16%,在最优药剂用量条件下开展了浮选验证试验,获得的浮选完善度为 23.98%,与响应面法得到的理论值基本相符,表明采用响应面法优化药剂制度准确可行。XPS 宽程扫描检测结果表明,低阶煤表面的氧碳比为 1.40%,吸附 SDBS、柴油和柴油+SDBS 后,氧碳比分别降至 1.26%、1.12% 和 1.01%;XPS C1s 分析结果表明,低阶煤表面的 C—C/C—H 基团含量为 66.47%,吸附 SDBS、柴油和柴油+SDBS 后,分别提高到 72.60%、75.13% 和 77.12%;吸附前后,低阶煤表面含氧官能团含量均明显降低,C—O 基团含量由吸附前的 16.59% 分别降低至 15.71%、14.66% 和 12.71%,C=O 基团由 10.09% 分别降低至 7.70%、4.23% 和 5.64%,O=C—O 基团由 6.85% 分别降低至 3.99%、5.98% 和 4.54%。XPS 检测结果表明,将柴油和 SDBS 复配使用,作用效果优于单独使用柴油和 SDBS。SDBS 作为促进剂时,低阶煤表面 C—C/C—H 基团含量的增加以及含氧官能团含量的降低,表明 SDBS 与低阶煤表面发生了以氢键吸附为主的物理吸附,实现了对低阶煤表面含氧官能团的有效覆盖,同时,SDBS 中的 C—C/C—H 基团暴露在低阶煤表面,增强了低阶煤表面的疏水性,有利于改善低阶煤泥的可浮性。

**关键词:**响应面法;SDBS;低阶煤;浮选;XPS

中图分类号:TD94

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)03-0035-08

## Optimization of promoting effect of SDBS on low rank coal flotation utilizing based on response surface method

MA Chuandong<sup>1</sup>, LIU Jiayou<sup>2</sup>, ZHANG Qingjian<sup>3</sup>, CHI Yani<sup>1</sup>, LI Lin<sup>1</sup>

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;

2. School of Chemical Engineering &amp; Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

3. Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Inspection and Quarantine Technology Center, Qingdao 266500, China)

**Abstract:** In order to solve the problem that there are many oxygen-containing functional groups on the surface of low-rank coal and the separation effect of traditional flotation agents is poor, the low rank coal flotation experiment was carried out by using the anionic surfactant

收稿日期:2019-03-06;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19030601

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51474140)

作者简介:马椽栋(1996—),男,山东日照人,硕士研究生,主要从事矿物(煤)分选理论与工艺研究。E-mail:1569980433@qq.com。通讯作者:李

琳(1983—),男,山东烟台人,副教授,博士生导师,主要从事矿物(煤)分选理论与工艺、矿物资源综合利用和矿山环境治理。E-mail:lilin1983123@163.com

引用格式:马椽栋,刘嘉友,张庆建,等.基于响应面法优化 SDBS 对低阶煤泥浮选的促进作用[J].洁净煤技术,2019,25(3):35-42.

MA Chuandong, LIU Jiayou, ZHANG Qingjian, et al. Optimization of promoting effect of SDBS on low rank coal flotation utilizing based on response surface method[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 35-42.



移动阅读

SDBS as flotation promoter. By single factor condition test, the suitable range of diesel oil and SDBS dosage were determined to be 6–9 kg/t and 800–1 500 g/t respectively, and the ratio of sec-octanol to diesel oil dosage was 1 : 10–1 : 5. On this basis, the response surface method was used to optimize the amount of diesel, sec-octyl alcohol and SDBS. The optimization test results show that there is an interaction among diesel, sec-octyl alcohol and SDBS, and the main effect relationship was as follows: SDBS > diesel > sec-octyl alcohols, and the second order regression equation with flotation perfect degree as the response values is obtained, which determines the best dosage of diesel, sec-octyl alcohols, SDBS to be 8.57 kg, 1.28 kg/t, 1 307 g/t, respectively. At this time, the theoretical value of the flotation perfect degree is 24.16%. Under the condition of the optimal dosage of reagents, the flotation experiment was carried out. The obtained flotation perfect degree is 23.98%, which is consistent with the theoretical value of the response surface method value. The results show that the response surface method used to optimize agent system is accurate and feasible. The XPS wide-range scanning test results show that the oxygen-carbon ratio on the surface of low-rank coal is 1.40%. After adsorbing SDBS, diesel oil and diesel oil+SDBS, the oxygen-carbon ratio decrease to 1.26%, 1.12% and 1.01%, respectively. XPS C1s analysis results show that the content of C—C/C—H group on the surface of low-rank coal is 66.47%. After adsorbing SDBS, diesel oil and diesel oil+SDBS, the oxygen-carbon ratio increase to 72.60%, 75.13% and 77.12%, respectively. Before and after adsorption, the content of oxygen-containing functional groups on the surface of low-rank coal decreases significantly, the content of C—O group decreases from 16.59% before adsorption to 15.71%, 14.66% and 12.71%, the content of C=O group decreases from 10.09% to 7.70%, 4.23% and 5.64%, and the content of O=C—O group decreases from 6.85% to 3.99%, 5.98% and 4.54%, respectively. The XPS test results show that the combined use of diesel and SDBS is better than that of diesel and SDBS alone. When SDBS as promoter, the content of C—C/C—H groups on the surface of low rank coal increases and the content of oxygen containing functional groups decreases, which indicates that the hydrogen bonding adsorption is the main physical adsorption of SDBS on the surface of low rank coal, the effective implementation of oxygen containing functional groups in low rank coal surface is realized, at the same time, C—C/C—H groups of SDBS expose on the surface of low rank coal enhance the hydrophobicity of low rank coal surface, which helps improve the flotability of low rank coal slime.

**Key words:** response surface method; SDBS; low rank coal; flotation; XPS

## 0 引言

“富煤, 贫油, 少气”的能源特点决定了我国以煤炭为主的能源消费格局在相当长时间内不会发生根本改变<sup>[1]</sup>。低阶煤是指煤化程度低的煤种, 主要包括褐煤、长焰煤、不黏煤、弱黏煤以及部分气煤。我国低阶煤资源十分丰富, 约占中国已探明煤炭储量的45.68%<sup>[2]</sup>, 是煤炭资源综合利用和能源供应的重要组成部分。低阶煤开采加工过程中会产生大量煤泥, 这部分煤泥含有较高水分、灰分和挥发分, 且发热量低, 严重制约了低阶煤的直接利用和转化, 因此, 必须对这部分煤泥进行分选加工, 提高其利用率。浮选是低阶煤煤泥分选最有效的技术手段<sup>[3]</sup>, 然而低阶煤变质程度较低, 氧含量高, 煤表面羧基、羟基和羰基等含氧官能团易与水分子缔合, 在煤表面形成稳定的水化膜, 使低阶煤煤泥疏水性差, 常规的浮选方法难以取得较好的分选效果<sup>[4-5]</sup>。研究表明, 选择合适的浮选药剂可改变低阶煤煤泥表面性质, 提高低阶煤煤泥的可浮性<sup>[6]</sup>。杨阳<sup>[7]</sup>提出十二胺在带负电的低阶煤泥表面吸附, 能增大低阶煤表面的接触角, 从而提高其可浮性; 王学霞等<sup>[8]</sup>发现了一种新型浮选药剂(FC9700和F810), 使分选得到的精煤灰分与常规药剂接近, 产率提高20%以上; 吴广玲<sup>[9]</sup>研究发现Span80与煤油复配后, 对氧

化煤泥的浮选具有促进作用; 蔡阳辉<sup>[10]</sup>提出非离子表面活性剂Tween-60、Tween-80、Span-80和阴离子表面活性剂AESS以及两性表面活性剂BS-12对捕收剂的捕收效果具有良好的促进作用; 郭中雅<sup>[11]</sup>提出吸附表面活性剂后会使得褐煤表面疏水性明显增强; 王永田等<sup>[12]</sup>发现在相同药剂用量条件下, 新型复配药剂FO3能获得较高的精煤可燃体回收率, 比柴油高20%以上; 崔广文等<sup>[13]</sup>指出表面活性剂能改善药剂性能, 降低药耗, 是未来药剂的研究重点之一; 李琳等<sup>[14]</sup>采用柴油微乳捕收剂LY, 与单独使用柴油作为捕收剂进行对比, 浮选结果表明, 在浮选完善度指标相同的情况下, 柴油节油率可达到73%左右; 宋贤鹏等<sup>[15]</sup>研究表明OP系列表面活性剂与煤油复配后能显著提高煤样的疏水性进而提高浮选效果; 赵海洋<sup>[16]</sup>通过煤泥浮选试验验证了表面活性剂十二胺对煤泥浮选具有促进作用; 罗云箫等<sup>[17]</sup>发现, 使用FOX(X=1, 2, 3)新型高效系列药剂可有效降低精煤灰分, 精煤产率高且药耗较低; 马克玉等<sup>[18]</sup>发现, Span80能对煤油产生乳化作用, 改变煤表面的润湿性, 从而改变捕收剂的性能, 提高精煤产率和灰分; 崔朋等<sup>[19]</sup>在浮选过程中加入HL-1号非离子型表面活性剂, 发现此类药剂可改善煤泥浮选效果, 提高浮选经济效益。

现有研究工作表明, 表面活性剂作为促进剂

可显著改善低阶煤泥的浮选效果,但目前主要采用单因素试验研究方法,无法查明其与捕收剂以及起泡剂的交互作用,且从理论层面对其表面改性机理的涉及较少,导致促进剂的开发仍以经验为主,使用随意性较强,相关药剂制度制定的科学性不足,也制约了低阶煤泥浮选技术的发展。本文采用响应面法探究了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为低阶煤泥浮选促进剂的浮选性能及作用机理,旨在提高浮选效率,降低药剂成本,为低阶煤泥浮选技术的发展提供支撑。

## 1 试验原料和方法

### 1.1 试验样品及试剂

试验煤样取自鄂尔多斯高家梁煤矿,将样品破碎后,过 0.074 mm 标准筛,缩分取样后用密封袋密封。高家梁煤泥灰分为 28.00%,属于高灰分煤泥; $M_{ad}$  = 11.72%,含水率低,挥发分为 33.83%,为长焰煤, $FC_{daf}$  = 66.17%。

试验所用试剂主要有天津市博迪化工有限公司生产的十二烷基苯磺酸钠,天津市科密欧化学试剂有限公司的仲辛醇(分析纯)及 0 号柴油。

### 1.2 试验仪器

标准筛,电热鼓风干燥箱,AR1140 电子天平,XTLZ- $\Phi$ 260/ $\Phi$ 200 多用真空过滤机,XY 系列精密电子天平,XFD-1L 实验室用单槽浮选机,箱型高温炉。

### 1.3 试验方法

#### 1) 浮选试验

参考 GB/T 4757—2013《煤粉(泥)实验室单元浮选试验方法》进行实验室浮选试验。试验选择 1 L 单槽浮选机,矿浆浓度为 80 g/L,矿浆 pH = 7.23,表面活性剂采用 SDBS,捕收剂为 0 号柴油,起泡剂选用仲辛醇,刮泡时间为 3 min,刮板转速为 30 r/min,浮选机转速为 2 000 r/min,充气量为 0.25 m<sup>3</sup>/min,对柴油、仲辛醇、SDBS 用量进行探索。

#### 2) 响应面优化试验

在单因素浮选试验基础上,根据 Box-Behnken 试验设计原理,选取捕收剂用量、起泡剂用量、SDBS 用量 3 个因素,利用 Design-Expert 软件设计三因素三水平的响应面试验,获得 3 种药剂的最佳用量。

#### 3) X-射线光电子能谱仪(XPS)试验

使用美国 Thermo Fisher 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品表面的 Si、Al、O、C 元素进行宽程扫描,并对 C 元素进行窄程扫描测试。测试时的激发光源为单色化铝阳极

靶(AlK $\alpha$ ),束斑大小为 500  $\mu$ m,分析室真空度为  $5 \times 10^{-8}$  Pa。宽程扫描通过能量为 50 eV,分辨率为 1 eV;窄程扫描通过能量为 20 eV,分辨率为 0.05 eV。

采用 XPS 分别对 SDBS、柴油和柴油+SDBS 作用后的煤样进行测试,测试样品制备过程如下:取 10 g 煤样,根据浮选试验获得的最佳 SDBS 和柴油用量,分别配制 SDBS、柴油和柴油+SDBS 溶液,将煤样加入 3 种药剂溶液中,配制浓度为 80 g/L 的矿浆,搅拌过滤烘干,取 10 mg 烘干样品进行 XPS 分析。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 条件探索试验

#### 2.1.1 柴油用量试验

柴油用量为 6、7、8、9、10 kg/t 时(起泡剂与捕收剂的用量比为 1:10),浮选试验结果见表 1。

表 1 捕收剂用量试验

Table 1 Test of collector dosage

柴油用量/ (kg·t <sup>-1</sup> )	精煤产 率/%	精煤灰 分/%	可燃体回 收率/%	浮选完 善度/%
6	19.87	14.38	20.78	11.42
7	20.63	14.43	21.83	11.74
8	20.20	14.68	22.04	12.46
9	21.07	14.90	22.77	13.03
10	21.72	15.07	23.03	12.74

由表 1 可知,柴油用量由 6 kg/t 提高至 10 kg/t 时,可燃体回收率由 20.78% 提高至 23.03%,但精煤灰分逐渐提高,说明在该用量条件下,柴油对精煤灰分的影响显著,从节约捕收剂的角度考虑,确定适宜的柴油用量范围为 6~9 kg/t。

#### 2.1.2 起泡剂用量试验

固定柴油用量为 7 kg/t,起泡剂与捕收剂的用量比为 1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10,其他条件与柴油用量试验一致,浮选试验结果见表 2。

表 2 起泡剂用量试验

Table 2 Test of frother dosage

起泡剂与捕收 剂用量比	精煤产 率/%	精煤灰 分/%	可燃体回 收率/%	浮选完善 度/%
1:5	21.61	14.63	23.45	12.26
1:6	21.38	14.68	23.52	13.50
1:7	22.24	14.72	23.30	12.48
1:8	22.43	14.90	23.82	12.50
1:9	21.79	14.76	23.27	12.98
1:10	20.63	14.43	21.83	11.74

由表2可知,随着起泡剂用量的增加,可燃体回收率基本不变,而精煤灰分整体呈升高的趋势。综合表1、2可得,适宜的起泡剂与捕收剂用量比为1:10~1:5。

### 2.1.3 表面活性剂用量试验

在捕收剂和起泡剂用量分别为7和0.7 kg/t的条件下,控制SDBS的用量分别为400、600、800、1 000、1 500、2 000、2 500 g/t开展浮选试验,试验结果见表3。

表3 表面活性剂用量试验

Table 3 Test of surfactant dosage

表面活性剂用量/(g·t <sup>-1</sup> )	精煤产率/%	精煤灰分/%	可燃体回收率/%	浮选完善度/%
400	21.58	14.98	24.83	15.16
600	22.83	14.92	25.52	15.33
800	25.72	14.71	29.00	16.76
1 000	28.93	14.10	34.31	21.36
1 500	29.75	13.96	34.78	21.75
2 000	31.77	14.87	36.97	22.48
2 500	32.46	15.03	36.52	22.25

由表3可知,随着SDBS用量增加,可燃体回收率逐渐提高。说明加入SDBS有利于促进煤中有效组分的回收。精煤灰分随SDBS用量的增加先降低后升高,SDBS用量为1 500 g/t时,精煤灰分最低,说明SDBS在较低用量条件下可保证较好的分选效果,用量过大导致浮选选择性降低。综合考虑,适宜的SDBS用量为800~1 500 g/t。

## 2.2 响应面试验

### 2.2.1 设计

在单因素试验基础上,根据Box-Behnken设计原理,选取捕收剂用量、起泡剂用量、SDBS用量3个因素,利用Design-Expert软件设计三因素三水平的响应面试验,各因素取值见表4,响应面分析与试验结果见表5。

表4 响应面分析因素与水平

Table 4 Analytical factors and levelsof response surface method

水平	因素		
	A 柴油用量/ (kg·t <sup>-1</sup> )	B 起泡剂与捕 收剂用量比	C SDBS用量/ (g·t <sup>-1</sup> )
1	6.0	0.10	800
0	7.5	0.15	1 150
-1	9.0	0.20	1 500

表5 响应面分析方案与试验结果

Table 5 Analytical project andtest results of response surface method

编号	A 柴油/ (kg·t <sup>-1</sup> )	B 起泡剂与捕 收剂用量比	C SDBS用量/ (g·t <sup>-1</sup> )	浮选完善度/%
1	7.5	0.15	1 150	23.50
2	7.5	0.15	1 150	23.89
3	7.5	0.20	1 500	21.27
4	6.0	0.20	1 150	20.63
5	7.5	0.15	1 150	22.60
6	6.0	0.10	1 150	16.80
7	9.0	0.20	1 150	22.39
8	7.5	0.10	1 500	22.10
9	7.5	0.15	1 150	23.97
10	7.5	0.10	800	15.46
11	9.0	0.15	1 500	22.62
12	6.0	0.15	800	18.64
13	9.0	0.15	800	20.50
14	6.0	0.15	1 500	20.28
15	7.5	0.15	1 150	22.88
16	7.5	0.20	800	19.98
17	9.0	0.10	1 150	22.00

### 2.2.2 响应面试验结果回归分析

以捕收剂用量(A)、起泡剂与捕收剂用量比(B)、SDBS用量(C)为自变量,以浮选完善度为响应值,进行响应面分析,回归分析结果见表6。

表6 回归分析结果

Table 6 Regression analysis results

数据源	平方和	自由度	均方	F值	P值
回归模型	87.19	9	9.69	14.61	0.000 9
A	15.57	1	15.57	23.48	0.001 9
B	7.82	1	7.82	11.80	0.010 9
C	17.08	1	17.08	25.76	0.001 4
AB	2.96	1	2.96	4.46	0.072 5
AC	0.058	1	0.058	0.087	0.776 7
BC	7.16	1	7.16	10.79	0.013 4
A <sup>2</sup>	4.67	1	4.67	7.04	0.032 8
B <sup>2</sup>	14.57	1	14.57	21.98	0.002 2
C <sup>2</sup>	13.72	1	13.72	20.70	0.002 6
残差	4.64	7	0.66		
失拟项	3.16	3	1.05	2.85	0.169 1
纯误差	1.48	4	0.37		
所有项	91.83	16			
信噪比	12.123				

表6中P值表示因子影响的显著性,其数值越

小表示因子影响越显著,通常  $P < 0.05$  的因子认为是显著影响因子,  $P > 0.1$  认为是非显著影响因子;信噪比  $> 4$  表明拟合模型可用于预测。完善度的回归模型  $F$  值为 14.61,表明回归模型是显著的,  $F$  值是由噪值引起的可能性只有 0.09%,即拟合方程所用各因素对浮选完善度的影响是可靠的。  $P = 0.0009 < 0.05$ ,表明回归模型是显著的,其中,BC、 $A^2$ 、 $B^2$ 、 $C^2$  为显著影响因子,即柴油、仲辛醇、SDBS 都对浮选完善度有显著影响;信噪比数值 12.123  $> 4$ ,表明该方程可用于预测。

将浮选完善度响应值与各因素进行回归拟合后,得到二阶回归方程为

$$Y = 23.37 + 1.40A + 0.99B + 1.46C - 0.86AB + 0.12AC - 1.34BC - 1.05A^2 - 1.86B^2 - 1.81C^2$$

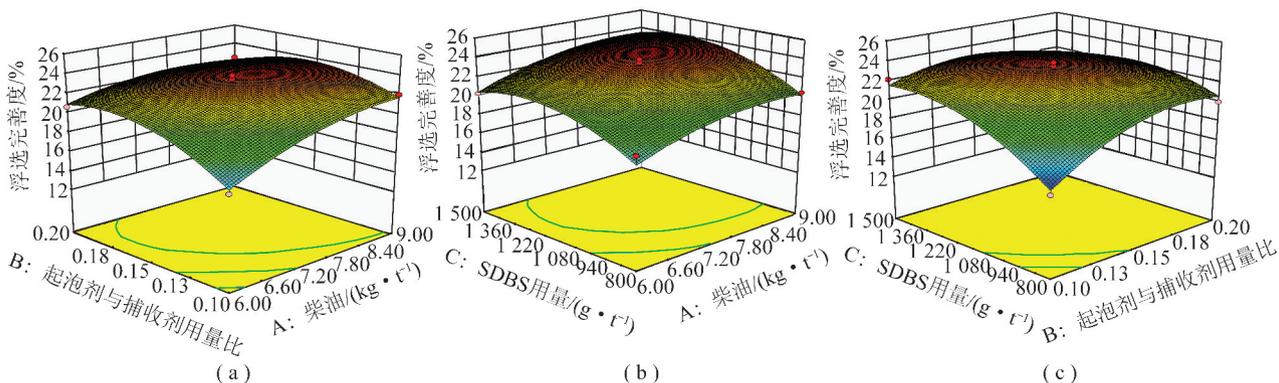


图 1 浮选试验结果响应面分析

Fig. 1 Response surface method analysis of flotation test results

图 1(a)表示试验范围内,柴油和仲辛醇对浮选完善度的交互作用。可知,增加柴油和仲辛醇的用量,浮选完善度先增加,超过一定值时,浮选完善度呈下降趋势;图 1(b)表示试验范围内,柴油和 SDBS 对浮选完善度的交互作用。在一定范围内,随柴油用量增加,浮选完善度先增加后降低;固定柴油用量,浮选完善度随 SDBS 的增加而降低。图 1(c)表示试验范围内,仲辛醇和 SDBS 对浮选完善度的交互作用。仲辛醇用量一定时,随 SDBS 用量增加,浮选完善度逐渐提高;SDBS 用量不变,随仲辛醇增加,浮选完善度先增后减。

经过中心组合设计优化药剂配比,最佳用量为:柴油 8.57 kg/t,仲辛醇 1.28 kg/t,SDBS 1 308 g/t,此时低阶煤泥理论的浮选完善度为 24.16%,验证试验的浮选完善度为 23.98%,与理论值相符。因此,采用响应面法得到的药剂用量相对可靠。

### 2.3 XPS 分析

X 射线光电子能谱法(XPS)是一种有效的表面分析方法,已在化学、物理、生物领域得到广泛应

从回归方程模型因变量的方差分析可知,模型一次项 A ( $P = 0.0019$ )、B ( $P = 0.0109$ )、C ( $P = 0.0014$ )影响显著;交互项 BC ( $P = 0.0134$ )影响显著,AB ( $P = 0.0725$ )和 AC ( $P = 0.7767$ )影响不显著;二次项  $B^2$  ( $P = 0.0022$ )、 $C^2$  ( $P = 0.0026$ )影响极显著, $A^2$  ( $P = 0.0328$ )影响显著。表明在柴油、仲辛醇、SDBS 之间存在交互作用,根据系数绝对值  $a = 1.40$ 、 $b = 0.99$ 、 $c = 1.46$ ,可知因素的主效应关系为:SDBS  $>$  柴油  $>$  仲辛醇。

响应面分析如图 1 所示,该图组可直观反映各因素及其交互作用对浮选完善度的影响。各图是由响应值和各试验因子间构成的立体曲面图,显示了柴油、仲辛醇、SDBS 中任意一个变量取零水平时,其余 2 个变量对浮选完善度的影响。

用<sup>[20]</sup>。为了解吸附前后样品元素含量及表面官能团的变化,对煤泥进行 XPS 分析。

#### 2.3.1 煤样宽程扫描结果分析

吸附前后煤样的 XPS 宽程扫描结果如图 2 所示。可知,与吸附前煤样表面元素的光电子峰强度相比,吸附后的煤泥表面的 Al、Si、C、O 元素吸收峰发生变化,其中 C 元素的吸收峰较吸附前有所提高;O 元素的吸收峰略有降低,Al、Si 元素的吸收峰基本不变。煤样表面 C、O、Si、Al 元素吸附前后的含量见表 7。

由表 7 可知,C、O、Si、Al 四种元素的结合能在吸附 SDBS 前后并未发生较大变化,但相对含量发生变化。其中,C 元素含量在吸附后有所提高,而 O 元素含量明显降低,这说明 SDBS 能覆盖煤泥表面的含氧官能团,从而降低 O 元素含量。柴油和柴油+SDBS 做吸附剂的吸附试验表明柴油+SDBS 的作用效果明显好于仅加柴油和 SDBS。

#### 2.3.2 煤样窄程扫描结果拟合分析

由于煤中有机 O 与 C 元素密切相关,可通过煤

表面的C元素窄程扫描了解不同含氧官能团的变化规律,并使用XPSPEAK41专业软件对C1s谱图

进行分峰拟合,煤样吸附前后的C1s谱图及其分峰拟合谱图如图3所示。拟合结果见表8。

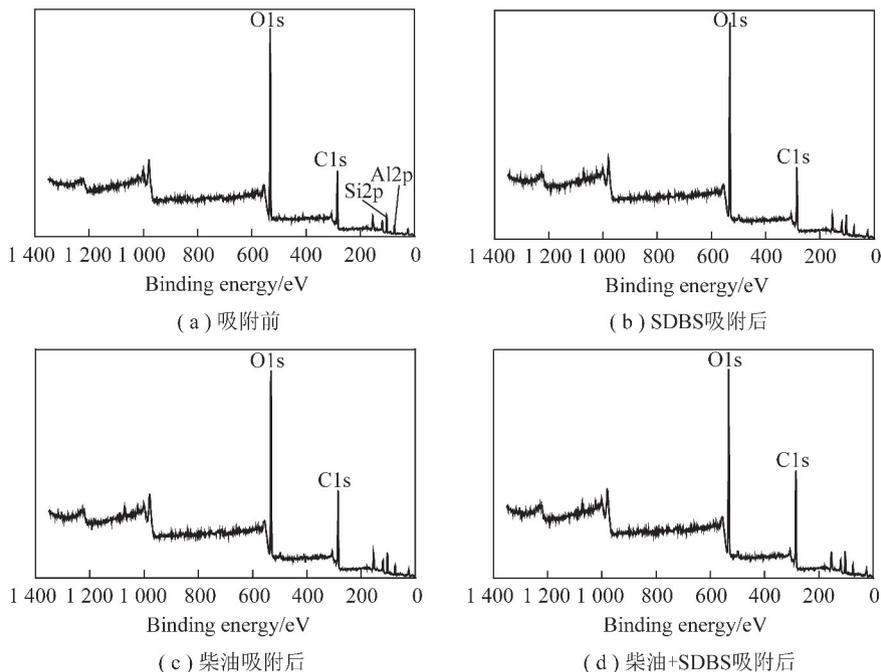


图2 煤样的XPS宽程扫描结果

Fig. 2 XPS wide range scanning results of coal

表7 吸附前后煤样宽扫描结果对比

Table 7 XPS wide range scanning results of coal after the adsorption of SDBS

元素	吸附前		吸附后					
	原样		SDBS		柴油		柴油+SDBS	
	结合能/eV	含量/%	结合能/eV	含量/%	结合能/eV	含量/%	结合能/eV	含量/%
C1s	284.73	33.57	284.79	35.59	284.81	38.69	284.82	41.07
O1s	532.57	47.13	532.59	45.21	532.60	43.19	532.64	41.52
Si2p	103.17	11.20	103.18	11.19	103.19	10.21	103.21	9.82
Al2p	74.81	8.10	74.91	8.01	74.92	7.91	74.93	7.59
O/C	—	1.40	—	1.26	—	1.12	—	1.01

表8 吸附前后煤样的XPS C1s分析

Table 8 XPS C1s analysis of coal before and after the adsorption of SDBS

基团	结合能/eV	吸附前含量/%	吸附后含量/%		
			SDBS	柴油	柴油+SDBS
C—C/C—H	284.70	66.47	72.60	75.13	77.12
C—O	285.60	16.59	15.71	14.66	12.71
C=O	286.60	10.09	7.70	4.23	5.64
O=C—O	289.10	6.85	3.99	5.98	4.54

对比吸附前后的煤样C1s XPS分峰拟合谱图可知拟合曲线和原始曲线几乎重合,说明拟合效果较好。由表8可知,C—C和C—H是煤样表面官能团

的主要存在形式,而含氧官能团则以C—O为主,少数以C=O和O=C—O形式存在。将吸附前后官能团含量进行对比,发现吸附后煤样表面C—C/C—H官能团含量明显增加,而含氧官能团含量明显降低。与柴油和柴油+SDBS对比可以看出,3者作用效果为:柴油+SDBS>柴油>SDBS。已有研究表明<sup>[21-23]</sup>,表面活性剂会与煤粒表面发生物理吸附——氢键吸附,此类吸附的氢键键合方向以及溶剂分子的介入使得表面活性剂分子呈现非紧密排布或直立姿态,此时SDBS中的C—C/C—H基团暴露在煤样表面,使其疏水性变强,这说明SDBS在煤表面的吸附对含氧官能团形成了有效的罩盖,从而有利于改善低阶煤泥的可浮性。

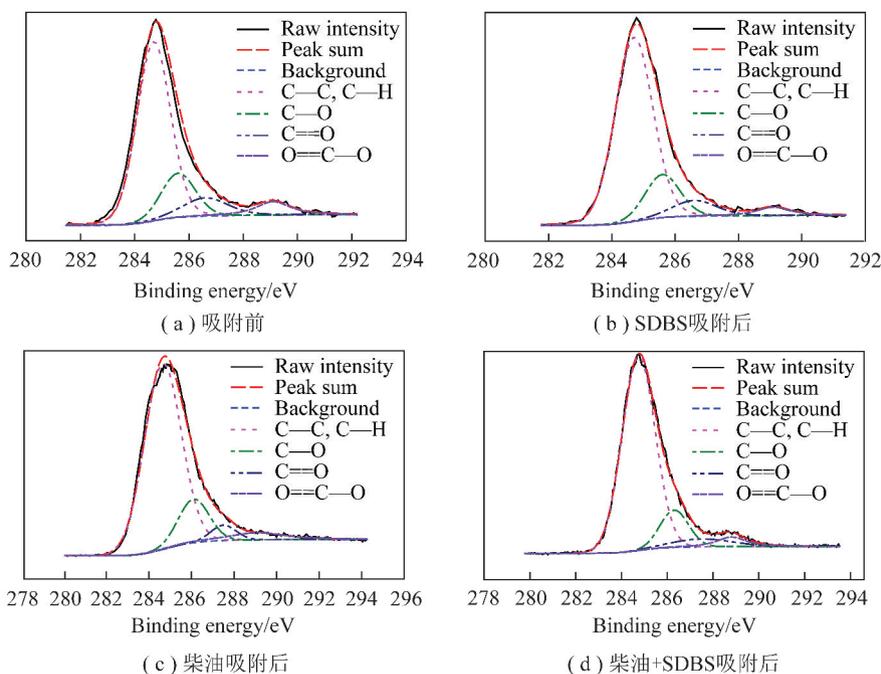


图3 煤样的 C1s XPS 分峰拟合谱图

Fig.3 C1s XPS peak-to-peak fitting spectra of coal sample

### 3 结 论

1) 以鄂尔多斯高家梁煤样为试验研究对象,十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为浮选促进剂,采用响应面法优化低阶煤泥浮选的药剂制度。单因素条件试验表明,SDBS、柴油的用量范围分别为 800 ~ 1 500 g/t、6 ~ 9 kg/t,起泡剂与捕收剂质量比为 1 : 10 ~ 1 : 5。

2) 通过响应面法得到分选条件与浮选完善度的二阶回归方程,优化结果表明,最佳的药剂制度为柴油 8.57 kg/t,仲辛醇 1.28 kg/t,SDBS 1 307 g/t,此时浮选完善度的理论值达到 24.16%,实际值为 23.98%,与响应面法得到的理论值基本相符。因此采用响应面法优化的药剂制度准确可行。

3) 在单因素试验基础上,对柴油、仲辛醇、SDBS 三个因素进行中心组合设计,其主效应关系为:SDBS>柴油>仲辛醇。XPS 检测结果表明,SDBS 与低阶煤表面的含氧官能团结合,从而将其覆盖,增强了低阶煤表面的疏水性,提高了低阶煤的可浮性。

### 参考文献 (References):

[1] 陈清如. 发展洁净煤技术,推动节能减排[J]. 中国高校科技, 2008(3):65-67.  
CHEN Qingru. The development of clean coal technology promotes energy conservation[J]. China University of Science and Technology, 2008(3):65-67.  
[2] 屈进州. 低阶煤活性油泡浮选行为与浮选工艺研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2015.

[3] 侯诗宇,马力强,黄根,等. 不同密度细粒煤泥对粗粒煤泥浮选的影响机理[J]. 煤炭学报,2016,41(7):1813-1819.  
HOU Shiyu, MA Liqiang, HUANG Gen, et al. Mechanism of the effect of fine coal with different densities on coarse coal flotation [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(7):1813-1819.  
[4] GUNKA Volodymyr, PYSHYEV Serhiy. Lignite oxidative desulfurization[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2014, 1(1):62-69.  
[5] 李甜甜. 伊泰低阶煤煤泥浮选试验研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2014.  
[6] 王永刚,周剑林,林雄超. 低阶煤含氧官能团赋存状态及其对表面性质的影响[J]. 煤炭科学技术,2013,41(9):182-184.  
WANG Yonggang, ZHOU Jianlin, LIN Xiongchao. Deposit conditions of oxygen functional groups in low rank coal and affected to surface properties [J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(9):182-184.  
[7] 杨阳. 低阶煤浮选的试验研究[J]. 煤炭工程,2013,45(3):105-107.  
YANG yang. Experiment study on floatation of low rank coal[J]. Coal Engineering, 2013, 45(3):105-107.  
[8] 王学霞,谢广元,彭耀丽,等. 新型浮选药剂改善煤泥分选效果的试验研究[J]. 中国煤炭,2013,39(8):89-92.  
WANG Xuexia, XIE Guangyuan, PENG Yaoli, et al. Research on improvement of coal slurry separation effects by new flotation reagents[J]. China Coal, 2013, 39(8):89-92.  
[9] 吴广玲. 氧化煤泥浮选药剂优化与机理研究[D]. 太原:太原理工大学,2013.  
[10] 蔡阳辉. 煤泥分选特性及药剂优化试验研究[D]. 太原:太原理工大学,2012.  
[11] 郭中雅. 表面活性剂在褐煤表面吸附特性及其对煤润湿性的影响[D]. 太原:太原理工大学,2016.  
[12] 王永田,田全志,张义,等. 低阶煤浮选动力学过程研究[J].

- 中国矿业大学学报,2016,45(2):398-404.  
WANG Yongtian, TIAN Quanzhi, ZHANG Yi, et al. Kinetic process of low-rank coal flotation[J]. Journal of China University of Mining,2016,45(2):398-404.
- [13] 崔广文,于文慧,张玉,等. 煤泥浮选药剂研究现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术,2015,21(1):15-19.  
CUI Guangwen, YU Wenhui, ZHANG Yu, et al. Status and development trend of coal slime flotation reagents [J]. Clean Coal Technology,2015,21(1):15-19.
- [14] 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 Lin, LIU Jiongtian, WANG Yunlai, et al. Preparation and application of anionic-nonionic surfactant microemulsified collector [J]. Journal of China Coal Society,2014,39(11):2315-2320.
- [15] 宋贤鹏,樊民强,樊金串. 辛基酚聚氧乙烯醚表面活性剂对煤泥浮选的促进作用研究[J]. 日用化学工业,2015(12):694-696.  
SONG Xianpeng, FAN Minqiang, FAN Jinchuan. Promotion effect of octylphenyl ethoxylate surfactant series on coal slime flotation [J]. Daily Chemical Industry,2015(12):694-696.
- [16] 赵海洋. 大同低阶煤泥浮选试验研究[J]. 洁净煤技术,2013,19(4):25-28.  
ZHAO Haiyang. Experimental research on Datong low-rank coal flotation[J]. Clean Coal Technology,2013,19(4):25-28.
- [17] 罗云箫,王永田,田全志,等. 低阶煤煤泥浮选试验研究[J]. 煤炭技术,2016,35(10):300-302.  
LUO Yunxiao, WANG Yongtian, TIAN Quanzhi, et al. Study on flotation of low-rank coal slime [J]. Coal Technology,2016,35(10):300-302.
- [18] 马克玉,宋书宇,樊民强. 表面活性剂 SPAN80 对煤泥浮选促进作用的研究[J]. 选煤技术,2011(3):8-11.  
MA Keyu, SONG Shuyu, FAN Minqiang. Study on the effect of surfactant SPAN80 on flotation of coal slime [J]. Coal Preparation Technology,2011(3):8-11.
- [19] 崔朋,曹佩. HL-1 号表面活性剂作为煤泥浮选促进剂的研究[J]. 内蒙古煤炭经济,2012(11):76-77.  
CAO Peng, CAO Pei. Study on the effect of surfactant HL-1 on flotation of coal slime [J]. Inner Mongolia Coal Economy,2012(11):76-77.
- [20] 杨彦成,陶秀祥,许宁,等. 煤炭微波脱硫中硫、碳、氧化学形态变化的 XPS 分析[J]. 中国科技论文,2015,10(24):2835-2839.  
YANG Yancheng, TAO Xiuxiang, XU Ning, et al. XPS analysis of sulfur, carbon and oxygen chemical forms in microwave desulfurization [J]. Sciencepaper Online,2015,10(24):2835-2839.
- [21] 张晨光,王启宝. 表面活性剂在煤浮选中的促进作用及机理[J]. 煤炭加工与综合利用,1996(2):31-33.
- [22] 董佳伟,栗褒,郭建英,等. Gemini 表面活性剂对高灰氧化煤浮选行为影响及机理研究[J]. 煤炭工程,2017,49(10):149-153.  
DONG Jiawei, LI Bao, GUO Jianyang, et al. Study on behaviors and mechanism of flotation of high-ash oxidized coal using Gemini surfactant [J]. Coal Engineering,2017,49(10):149-153.
- [23] ZHANG N, NGUYEN A V, ZHOU C. A review of the surface features and properties, surfactant adsorption and floatability of four key minerals of diasporic bauxite resources [J]. Advances in Colloid and Interface Science,2018,254:56-75.