

# 矿浆 pH 对煤岩显微组浮选分离效果的影响

马羊, 马笑

(国能神东煤炭洗选中心, 陕西 榆林 719315)

**摘要:**利用浮选法处理煤岩原料获得惰质组和镜质组 2 种浮选分离样本, 使用盐酸与氢氧化钠调节样品矿浆 pH, 测试不同矿浆 pH 下浮选分离样品的回收率、稳定性、Zeta 电位变化及惰质组的铝离子浓度变化。结果表明, 镜质组和惰质组 pH=5 时, 最高浮选回收率分别为 91.3% 和 45.9%, 均在 pH=5 时稳定性最佳, 镜质组的浮选分离效果明显高于惰质组; 镜质组的 Zeta 电位变化也高于惰质组, 说明适当调节矿浆 pH 会影响颗粒物质在液体中的分散或聚集状态, 改变整个矿浆体系的稳定性与沉降情况; 弱碱或弱酸环境能保证显微组铝离子浓度较高, 获得较好显微组浮选分离效果。

**关键词:**矿浆 pH; 煤岩显微组; 浮选分离; 惰质组; 镜质组; Zeta 电位

中图分类号: TD94

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2023)S1-0024-04

## Effect of pH of pulp on flotation separation of microgroup of coal and rock

MA Yang, MA Xiao

(CHN Energy Shendong Coal Preparation Center, Yulin 719315, China)

**Abstract:** Two kinds of flotation separation samples of inertinite and vitrinite were obtained by flotation treatment of coal and rock raw materials. Hydrochloric acid and sodium hydroxide were used to adjust the pH of sample pulp. The recovery rate, stability, Zeta potential change and aluminum ion concentration change of flotation separation samples at different pulp pH were tested. The results show that when pH=5, the highest flotation recovery rates of vitrinite and inertinite are 91.3% and 45.9%, respectively, and both show the best stability at pH=5. The flotation separation effect of vitrinite is obviously higher than that of inertinite. The Zeta potential of vitrinite is also higher than that of inertinite, indicating that proper adjustment of pulp pH will affect the dispersion or aggregation state of particulate matter in liquid, and change the stability and settlement of the whole pulp system. Weak base or weak acid environment can ensure higher concentration of aluminum ions in microgroup and obtain better flotation separation effect of microgroup.

**Key words:** pulp pH; coal rock microtome; flotation separation; inertinite; vitrinite; Zeta potential

## 0 引言

煤炭资源是全世界发展的核心能源, 随着新能源技术的发展, 世界能源结构发生明显变化, 能源消费结构中, 煤炭资源占比逐年降低, 符合世界环保组织提出的节能减排目标, 我国为进一步响应号召, 将煤炭能源消耗占比降至总能耗的 50% 以下<sup>[1]</sup>。但新能源开发技术与开发速度有限, 生产速度不能供应我国日益提升的经济水平, 所以现阶段煤炭资源消费水平仍较高。我国需尽快调整产业结构, 降低煤炭资源消耗带来的负面影响, 为解决这一问题, 国家要求相关单位提高煤炭高精度分选加工技术, 从煤炭生产源头提升煤炭质量并实现分质分级利用,

创新煤炭深加工技术<sup>[2-4]</sup>。煤岩显微组浮选分离是一种煤炭分选加工工艺, 基于煤炭中有机和无机成分差异将煤炭中有机组分和单组分富集, 达到高效分质利用, 一定程度上实现煤岩转化利用率提升<sup>[5]</sup>。煤炭组成成分包含显微组分和宏观煤岩 2 种, 其中显微组分又可以按照工艺与成因划分成壳质组、惰质组与镜质组 3 种, 壳质组中煤炭含量较少, 本文不开展研究<sup>[6-7]</sup>; 镜质组是煤岩中最关键、最基本的显微组分, 植物受到凝胶化作用影响, 木质纤维发生转化形成, 镜质组中含氧量更高; 泥炭化作用影响下木质植物纤维转化为惰质组。煤岩显微组分分离一般选择浮选法, 目前浮选法在药剂学领域、物理研究领域均应用广泛, 浮选法是将直流电接入

收稿日期: 2022-12-06; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.22130021

作者简介: 马羊 (1989—), 男, 河南许昌人, 助理工程师。E-mail: 378422672@qq.com

引用格式: 马羊, 马笑. 矿浆 pH 对煤岩显微组浮选分离效果的影响[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(S1): 24-27.

MA Yang, MA Xiao. Effect of pH of pulp on flotation separation of microgroup of coal and rock[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(S1): 24-27.

浮选状态的液相矿浆中,受到电场影响,水相出现解离变化,在极化作用下,阴极和阳极分别放出氢离子与氧离子实现浮选分离。章鑫等<sup>[8]</sup>使用拉曼成像技术分析煤岩显微组分,综合显微组分原位定量法与化学结构研究煤岩微相组分,定量并识别微相组分,明确煤岩微组分,但该方法计算过程较复杂;张璐莉等<sup>[9]</sup>将浮选法应用于碳酸钙研究,但该方法在煤岩领域应用仍需深入研究。

笔者使用浮选分离煤岩显微组,调节矿浆 pH,确定不同矿浆 pH 下,煤岩显微组浮选分离回收率、稳定性等指标,选择最合适的矿浆 pH。

## 1 试 验

### 1.1 材料与设备

煤岩原料:三门峡德云介质粉有限公司。十六烷基三甲基溴化铵(浮选剂):广州瑞狮生物科技有

限公司;硫酸钠(电解质):新绛县鼎翔新型建材有限公司;氢氧化钠:济南金永硕化工有限公司;硫酸:南阳市信德化工有限公司。

XDF 单槽浮选机:江西伟铭机械设备有限公司;WZJ-100B 粉碎装置:济南天方机械有限公司;SH-T0074 稳定性分析仪:湖南加法仪器仪表有限公司;AL2A 微电脑铝离子浓度测定仪:青岛名博环保科技有限公司;DYY-16D 微电泳仪:上海坤权生物科技有限公司。

### 1.2 试验方法

1)煤岩原料处理。煤岩原料采集自我国西部某大型矿场,使用等密度梯度离心分离法结合人工筛选,实现煤岩惰质组和镜质组提取,使用粉碎装置将 2 组微相组分及煤岩原料粉碎成粒径<0.085 mm 粉末,置于干燥真空密封袋中储存备用。煤岩原料和 2 组微相组分的成分分析见表 1。

表 1 煤岩原料和各组成分分析

项目	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$	镜质组显微组分	惰质组显微组分	矿物质显微组分
煤岩原料	5.51	12.83	34.24	50.86	52.82	43.15	4.86
镜质组	9.45	3.26	43.74	45.99	94.82	3.65	1.98
惰质组	7.13	5.33	32.26	57.72	2.86	93.88	3.47

2)煤岩显微组浮选分离试验方法。XDF 单槽浮选机由主轴、电机、刮板及刮板开关、槽体、搅拌结构、机座、叶轮、流量计、控制开关等组成。使用不低于 99%纯度、有效面积 27.4 cm<sup>2</sup>的镍网电机作为浮选机电极,电极板间距设置为 5 cm,电压 0~60 V、电流 0~5 A 的直流稳压电源作为该浮选机电源<sup>[10]</sup>,浮选机电压强度与电流强度分别控制在 45 V 和 1.5 A;浮选剂为十六烷基三甲基溴化铵,用量为 1.4 kg/t,使用 2.5 g/L 硫酸钠作为电解质。为获得不同矿浆 pH 对煤岩显微组浮选分离效果的影响,使用氢氧化钠和硫酸调节矿浆 pH。浮选过程中,矿浆质量浓度为 10 g/L,每间隔 0.5 min 收集一次浮选分离的沉物和浮物,使用滤纸过滤、洗涤,干燥后储存备用。

3)浮选回收率计算。通过浮选回收率计算结果评价煤岩显微组浮选分离效果,使用式(1)、(2)计算镜质组和惰质组的浮选回收率:

$$A_{SFV} = (m_{1.33}/m - m_{1.27}/m) \times 100\%, \quad (1)$$

$$A_{SFI} = (m_{1.39}/m - m_{1.33}/m) \times 100\%, \quad (2)$$

式中,  $m$  为煤岩样品质量;  $A_{SFV}$  为镜质组回收率;  $A_{SFI}$  为惰质组回收率;  $m_{1.27}$ 、 $m_{1.33}$ 、 $m_{1.39}$  分别为 1.27、1.33、1.39 g/cm<sup>3</sup>密度的溶液浮物质量。

4)浮选分离稳定性分析。分别取调节 pH 后的

镜质组与惰质组,使用稳定性分析仪测试不同 pH 下镜质组与惰质组浮选分离稳定性,扫描速度设定为每 13 次扫描用时 5 min,恒温环境中完成扫描分析。稳定性分析仪使用多重光散射原理,浮选分离分散相浓度与平均直径会影响分析仪中检测出的散射光强度与透射光强度,由此确定被扫描样品的某个截面浓度及粒径变化。通过 Easysoft 软件计算被扫描镜质组与惰质组样品的稳定性指数,稳定性是相同位置相比于前次扫描,当前扫描结果的光强变化。稳定性指数越大,说明扫描结果中光强度变化更大,证明被扫描样品缺乏稳定性。

5)浮选分离后 Zeta 电位测定。使用微电泳仪测试浮选分离后的镜质组与惰质组的 Zeta 电位。矿浆 pH 用盐酸和氢氧化钠调节,将调配好的试验样品置于电泳池中等待微电泳仪测定。每 0.5 s 切换一次正负向,自动对镜方法 1 200 倍,2 个方向共拍摄 4 张照片,换向过程中,计算表面 Zeta 电位。

6)铝离子浓度测定。浮选过程中,铝离子水解形式与含量都会干扰电凝聚强弱,影响煤岩显微组浮选分离效果。使用铝离子浓度测定仪测试 pH=5 时,不同浮选时间下的铝离子浓度;使用铝离子浓度测定仪浮选 5 min 时,不同 pH 下铝离子浓度。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 矿浆 pH 对煤岩显微组浮选分离回收率影响

分析不同矿浆 pH 下, 惰质组和镜质组浮选分离后浮物回收率变化情况, 试验结果见表 2。

表 2 矿浆 pH 对浮物回收率的影响

pH	镜质组浮物回收率/%				惰质组浮物回收率/%			
	2 min	6 min	8 min	10 min	2 min	6 min	8 min	10 min
1	20.1	36.7	41.5	42.3	9.9	29.1	29.8	29.9
2	19.5	35.4	40.8	41.3	10.1	28.4	30.4	30.8
3	17.2	34.5	39.6	39.9	10.1	25.4	28.7	29.2
4	39.8	82.4	85.6	86.2	10.2	39.5	43.7	43.9
5	40.1	85.6	90.4	91.3	10.5	41.6	45.5	45.9
6	32.4	65.7	78.2	78.5	9.2	37.2	38.5	38.9
7	18.5	57.3	59.1	59.8	8.9	18.6	22.4	22.8
8	8.6	22.3	25.6	25.9	9.0	16.2	18.3	20.7
9	7.8	21.1	24.2	24.8	8.5	15.8	17.4	19.5
10	7.5	20.8	23.5	23.9	8.3	14.6	16.2	18.2
11	7.1	19.4	22.6	22.9	8.1	13.4	15.8	17.9
12	6.9	18.2	21.2	21.5	7.9	12.7	15.2	17.3

由表 2 可知, 不同矿浆 pH 下, 镜质组和惰质组的浮物回收率均随浮选时间增加呈上升趋势, 浮选 8~10 min 时, 各组浮物回收率基本稳定。矿浆 pH 对镜质组和惰质组的浮物回收率影响较大, 镜质组 pH=5 时, 浮选 10 min 后浮选回收率达 91.3%, 说明酸性环境下浮选一段时间后, 镜质组能获得较高浮物回收率, pH>7 的碱性环境中, 镜质组浮选 10 min 后, 浮物回收率均超过 26%, 回收率较低, 说明碱性环境不适用于镜质组浮选分离回收。相比镜质组, 惰质组回收率更低, 最高回收率发生在 pH=5 时, 最大回收率为 45.9%, 碱性环境下, 浮选 10 min 后最大回收率仅为 20.7。浮选时间不断增加, 惰质组回收率增势更缓, 镜质组回收率更高, 镜质组浮选分离效果更好。

### 2.2 矿浆 pH 对煤岩显微组浮选分离稳定性影响

煤岩显微组浮选分离一段时间后, 选择某个固定时刻, 统计不同矿浆 pH 下, 镜质组与惰质组的稳定性系数, 结果如图 1 所示。

研究表明, 稳定性指数越高, 代表该组样品越缺乏稳定性, 浮选分离后悬浮部分易沉降。表 1 中惰质组稳定性系数明显高于镜质组, 证明惰质组经浮选分离后更易沉降、更不稳定, 与第 2.1 节试验结果吻合。由图 1 可知, 2 组稳定性系数均先降低后升高, 均在矿浆 pH=5 时稳定性最佳, 可能是由于该

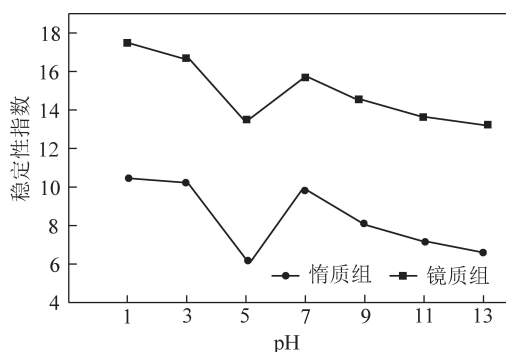


图 1 不同矿浆 pH 下各组稳定性系数

pH 下, 2 组均具有最小聚团粒径, 较小粒径使煤岩显微组更稳定。2 组最高稳定性系数均发生在矿浆 pH=1 时的酸性环境中, 说明矿浆 pH 呈强酸性时, 2 组稳定性均较差。碱性环境中, 2 组稳定性系数始终下降, 说明 pH 呈碱性时, 2 组煤岩显微组更稳定。

### 2.3 浮选分离后 Zeta 电位测定分析

矿浆 pH 会影响煤岩显微组浮选分离后产生颗粒的电荷范围及正负方向, 决定浮选分离后煤岩状态。不同矿浆 pH 下镜质组和惰质组表面 Zeta 电位变化, 结果如图 2 所示。

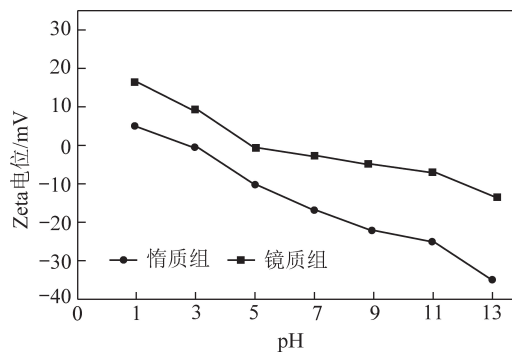


图 2 不同矿浆 pH 下 Zeta 电位变化

由图 2 可知, 镜质组的 Zeta 电位更偏向正电性, 惰质组的 Zeta 电位更偏向负电性, 且矿浆 pH 从酸性向碱性变化过程中, 2 组 Zeta 电位均向负电性变化。镜质组在 pH=5、惰质组在 pH=3 时分别达到零电点, 该时刻煤岩样品表面接近零电性, 这种 Zeta 电位变化也会导致浮选分离回收率降低, 但 pH 继续上升, 会提升浮选剂捕收能力, 导致浮选分离回收率再次上升, 但 pH 转为碱性后, 镜质组与惰质组具有较强负电性, 回收率下降, 这可能是由于浮选剂活性下降, 这与表 2 中回收率变化较接近。适当调节矿浆 pH 能改变煤岩浮选分离表面电性, 还会影响颗粒物质在液体中的分散或聚集状态, 改变整个矿浆体系的稳定性与沉降情况。

### 2.4 铝离子浓度变化

惰质组更易沉降, 铝离子作为一种金属物质, 主



要存在于易沉降的惰质组中,因此研究不同浮选时间和不同矿浆 pH 下惰质组中铝离子浓度变化,试验结果见表 3。

表 3 铝离子浓度变化

浮选反应时间/min	铝离子质量浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	矿浆 pH	铝离子质量浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
4	0.01	2	6.25
8	0.09	3	5.62
12	0.11	4	4.78
16	0.14	5	3.52
20	0.15	6	2.18
24	0.17	7	1.84
28	0.17	8	3.65
32	0.18	9	6.47
36	0.18	10	4.32

由表 3 可知,阳极电解反应后,浮选反应时间越长,铝离子浓度越高,反应 20 min 后,铝离子浓度趋于稳定,不再发生明显变化。铝离子浓度随矿浆 pH 变化先降低后升高,矿浆  $\text{pH} < 7$  的酸性环境中, $\text{pH} = 2$  时,铝离子浓度最高,中性环境中( $\text{pH} = 7$ )铝离子浓度最低, $\text{pH} = 8 \sim 9$  的碱性环境中,铝离子浓度逐渐升高,但碱度继续上升, $\text{pH}$  超过 10 后,铝离子浓度下降,由此说明,弱碱或弱酸环境都能保证铝离子浓度在一个较高范围,如果  $\text{pH}$  较高则会导致铝离子水解阳离子化合物降低。

### 3 结 论

浮选分离煤岩显微组时,会受到诸如浮选时间、电压强度、矿浆 pH 等多种因素影响煤岩显微组浮选分离效果,本文主要研究矿浆 pH 对煤岩显微组浮选分离效果的影响。考虑多种原因,煤岩显微组浮选分离只选择煤岩显微组中的镜质组和惰质组,

从回收率、稳定性、Zeta 电位变化及铝离子浓度 4 个方面验证 pH 对于煤岩显微组浮选分离效果的影响。结果表明,矿浆 pH 不同时,镜质组和惰质组在相同浮选时间下具有相同变化趋势,但镜质组回收率明显高于惰质组;浮选分离后镜质组和惰质组的稳定性情况与回收率结果较接近,再次证明 pH 对煤岩显微组浮选分离效果的影响。矿浆 pH 会改变煤岩显微组分中颗粒表面电性,影响镜质组和惰质组的聚集情况与分散性, $\text{pH} = 5$  时,镜质组更稳定、回收率更高。惰质组由于沉降较多,更适合研究铝离子浓度变化,弱碱或弱酸环境都能保证铝离子浓度在一个较高范围,如果  $\text{pH}$  较高则会导致铝离子水解阳离子化合物降低。

### 参考文献:

- [1] 武乐鹏,宋强,舒新前.超声处理对显微组分浮选分离及热解影响研究[J].煤炭工程,2019,51(11):148-153.
- [2] 李东,李正要,印万忠,等.粒度大小对赤铁矿和石英浮选分离的影响[J].工程科学学报,2020,42(5):586-594.
- [3] 张凯,马力强,于跃先,等.不同 pH 值下高密度细泥对煤泥浮选的影响[J].煤炭工程,2019,51(4):123-126.
- [4] 董姝楠,夏继红,王为木,等.水体离子强度、pH 值和腐殖酸浓度对石墨相氮化碳沉降的影响[J].农业工程学报,2021,37(17):218-224.
- [5] 郭轩辰,何亚群,王婕,等.蒙东后侏罗纪褐煤煤岩组分表面特征及官能团分析[J].中国矿业,2020,29(12):198-205.
- [6] 王培珍,余晨,薛子邯,等.基于迁移学习的煤岩壳质组显微组分识别模型[J].煤炭科学技术,2022,50(1):220-227.
- [7] 屈进州,李振,赵阳,等.侏罗纪烟煤煤岩组分分离富集的研究进展[J].矿产保护与利用,2021,41(2):123-128.
- [8] 章鑫,徐俊,许凯,等.基于拉曼成像的煤岩组分化学结构原位研究[J].工程热物理学报,2021,42(6):1614-1621.
- [9] 张路莉,谢国先,庞建涛,等.一种混合型钙质磷块岩的浮选工艺研究[J].化工矿物与加工,2021,50(6):14-16.
- [10] 王仲强,李忠辉,张昕,等.不同岩性煤岩电位信号变化规律及机制研究[J].工矿自动化,2022,48(2):131-137.