

# 杂醇油制备煤泥浮选复合药剂的试验研究

沈笑君<sup>1</sup>, 梁传程<sup>1</sup>, 谢广元<sup>2</sup>, 孟凡娜<sup>1</sup>, 李明明<sup>1</sup>, 王会平<sup>1</sup>, 单志强<sup>3</sup>

(1. 黑龙江科技大学 矿业工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022;

2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116;

3. 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司, 广西 桂林 541000)

**摘要:**基于杂醇油的性质特点,以杂醇油、0#柴油为主要原料制备BM煤泥浮选复合药剂。通过正交试验确定药剂最佳制备条件为:0#柴油与杂醇油质量配比为5:1,乳化剂司班-80用量为杂醇油质量的5%,反应温度为60℃,时间为90 min。并用该BM复合药剂与常规浮选药剂做浮选对比试验,结果表明BM复合药剂最优用量为2.0 kg/t时,精煤产率比0#柴油用量2.0 kg/t时高0.41%,可燃体回收率高0.83%,浮选完善指标高1.31%。润湿热测定表明BM复合药剂与煤样作用较强,能够稳固吸附在煤粒表面。红外吸收光谱分析知BM复合药剂在煤粒表面有机硫处以-S-S-形式吸附,BM复合药剂与煤粒的含氧官能团的极性基处吸附为化学吸附,复合药剂与煤粒表面能够形成氢键,有利于煤粒疏水性提高。

**关键词:**杂醇油;浮选;复合药剂;煤泥

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.014

中图分类号:TD94 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)02-0058-05

煤泥浮选是根据煤泥表面物理化学性质的差异,使煤粒与其他颗粒分离的一种方法<sup>[1]</sup>。浮选药剂的选择与使用是煤泥浮选过程的一个重要环节<sup>[2]</sup>。常规煤泥浮选中,常选用煤油、柴油等作为捕收剂,仲辛醇、松醇油等作为起泡剂,这不仅消耗资源,而且浮选药剂成本也较高<sup>[3-5]</sup>。近些年来,复合药剂成为浮选药剂研发的一个重要方向,复合药剂兼有捕收剂与起泡剂的性能,各种药剂间的协同作用使得浮选效果往往要好于单一药剂<sup>[5-7]</sup>。通常煤泥复合药剂具有药剂耗量低、浮选速度快、使用方便等特点<sup>[8-10]</sup>。

杂醇油是发酵法生产酒精时的一种副产物,能够使酒精具有特殊的芳香气味,含量过高时,有毒性,是由以戊醇、异戊醇、异丙醇为主的多种高级醇及酯类复杂成分组成的混合物。以前人们对杂醇油的利用不足,一般稀释直接排掉或做低级溶剂,易对环境造成污染<sup>[11]</sup>。文中选用杂醇油、0#柴油为主要原料制备BM煤泥浮选复合药剂,并对制备的BM

复合药剂做进一步的实验探究。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 药剂与原料

药剂有捕收剂0#柴油、煤油,起泡剂仲辛醇(化学纯),乳化剂司班-80(化学纯)。

试验用杂醇油取自中国酿酒总公司哈尔滨分公司,为淡黄至棕褐色的油状液体,选用GC-2020型气相色谱仪对杂醇油进行气相色谱测定。检测结果显示,杂醇油含多种有效成分,其中异戊醇含量为66.2%,异丁醇为11.2%,正丁醇为8.1%,乙醇为7.8%,以及少量其他高级醇类和酯类等复杂成分。通过杂醇油的成份分析可知,杂醇油中以异戊醇为主,异戊醇为含五个不对称碳原子的异构体结构,这会产生空间位阻效应,能够阻碍极性基向矿物表面的接近,从而具有较好的选择性。

### 1.2 试验煤样

原料取自灵山选煤厂焦煤,灰分为31.45%,挥

收稿日期:2016-03-25

基金项目:黑龙江省教育厅科学技术研究资助项目(11541303);黑龙江省普通高等学校重点实验室开放基金项目(2014-KF001)

作者简介:沈笑君(1962-),男,教授,博士,从事资源综合利用方面的教学和研究。

发分为 26.87%, 块煤破碎筛分, -0.5 mm 粒级做为浮选试验样品<sup>[12]</sup>。筛分结果见表 1。

表 1 灵山煤样筛分结果

Table 1 Small screening of Lingshan coal slime

粒级/mm	产率/%		灰分/%	
	产率	累计产率	灰分	累计灰分
>0.25	6.12	6.12	36.69	36.69
0.25~0.125	11.43	17.55	32.23	33.79
0.125~0.075	24.58	42.13	30.25	31.72
0.125~0.045	23.39	65.52	28.41	30.54
<0.045	34.48	100.00	33.18	31.45
合计	100.00		31.45	

由表 1 可知, 灵山煤样细粒级含量较高, 灰分高, 高灰细泥化严重, 浮选过程中这部分选择性低, 选用常规浮选药剂难以达到良好效果<sup>[13]</sup>。

### 1.3 试验方法

1) 药剂制备试验。向 500 mL 烧瓶中加入一定量 0#柴油和司班-80, 搅拌条件下进行加热, 达到预定温度后再加入一定量的杂醇油, 持续搅拌一定时间后, 静置冷却, 即可得到 BM 煤泥浮选复合药剂<sup>[14]</sup>。

2) 浮选试验。取煤样 80 g, 配成质量浓度为 80 g/L 的煤泥水, 预搅拌 2 min 至煤样完全润湿后, 加入捕收剂搅拌 2 min, 再加起泡剂搅拌 30 s, 浮选刮泡, 过程中补充水, 保持液面稳定, 3 min 后停止刮泡。试验结束后, 将精煤、尾煤分别进行过滤、干燥, 冷却后称量并化验分析, 计算产率、灰分<sup>[15]</sup>。

3) 润湿热测定。利用法国 SETARAM 公司生产的 C80-IISetaram 微量热仪测定润湿热。分别对 0#柴油与仲辛醇药剂组合、煤油与仲辛醇药剂组合以及 BM 煤泥浮选复合药剂与灵山煤样作用的润湿热测定。测定煤样每次称取 0.2000 g, 药剂量取 3 mL。仪器初始温度为 30 °C, 恒温 150 min, 然后收集数据<sup>[15]</sup>。

4) 红外吸收光谱测定。选用傅里叶红外吸收光谱仪对制备的 BM 煤泥浮选药剂以及灵山煤样做红外吸收光谱测定。采用 KBr 压片法制样, 将 KBr 研磨至粒径小于 0.074 mm, 取 KBr 与待测样品的质量比约为 15 : 1, 傅里叶变换红外光谱仪检测条件为: 波数范围为 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 16, 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 波数精度  $\leq 0.1 \text{cm}^{-1}$ <sup>[16]</sup>。

## 2 结果分析

### 2.1 BM 浮选药剂较佳制备条件的确定

为确定制备 BM 复合药剂的最佳实验条件, 设

计四因素三水平正交试验, 以质量比(A)、催化剂用量(B)、温度(C)和时间(D)为影响因素, 各因素水平见表 2<sup>[17]</sup>。煤样选用灵山煤泥, 进行正交试验, 以可燃体回收率作为浮选效果评定指标分析, 结果见表 3。

表 2 BM 煤泥浮选复合药剂制备反应因素及水平

Table 2 Factors and levels of synthetic test of BM compound reagent

水平	A	B/%	C/°C	D/min
1	1 : 1	1	30	30
2	5 : 1	3	60	60
3	10 : 1	5	90	90

由表 3 可以看出, 各个因素对制备 BM 复合药剂影响大小依次为 0#柴油杂醇油配比、反应时间、反应温度、乳化剂用量。初步确定较优工艺条件为 0#柴油与杂醇油质量配比为 5 : 1, 乳化剂用量为杂醇油质量的 5%, 反应温度为 60 °C, 反应时间为 90 min。依照此较优工艺条件 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub> 进行验证性试验, 试验结果为: 精煤产率为 60.77%, 精煤灰分为 10.12%, 可燃体回收率达 80.22%。该试验结果比设计的正交表中其他水平条件下指标都高, 符合正交试验分析。

表 3 BM 煤泥浮选复合药剂制备正交试验分析结果

Table 3 Orthogonal test results of synthetic test of BM compound reagent

序列号	因素				可燃体回收率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	64.63
2	1	2	2	2	69.48
3	1	3	3	3	67.81
4	2	1	2	3	79.62
5	2	2	3	1	74.74
6	2	3	1	2	78.84
7	3	1	3	2	74.44
8	3	2	1	3	77.83
9	3	3	2	1	74.68
I	201.92	218.69	221.30	214.05	
II	233.20	222.05	223.78	222.76	
III	226.95	221.33	216.99	225.26	
i	67.31	72.90	73.77	71.35	
ii	77.73	74.02	74.59	74.25	
iii	75.65	73.78	72.33	75.09	
Rj	10.43	1.12	2.26	3.74	

## 2.2 浮选对比试验

为进一步确定 BM 煤泥浮选复合药剂性能的优劣,与常规浮选药剂进行浮选对比试验。浮选药剂的选择与添加以及浮选效果对比结果见表 4。

表 4 BM 煤泥浮选复合药剂与常规浮选药剂浮选效果对比表

Table 4 Results of comparison tests between BM reagent and commons reagents

编号	药剂种类 / (kg · t <sup>-1</sup> )	加药量 / %	产率 / %	灰分 / %	回收率 / %	完善指标 / %
1	0#柴油	1.0	58.95	10.16	77.78	59.01
	仲辛醇	0.2				
2	0#柴油	1.5	59.70	10.44	78.52	58.99
	仲辛醇	0.3				
3	0#柴油	2.0	60.20	10.31	78.86	58.47
	仲辛醇	0.4				
4	煤油	1.0	61.24	10.38	80.61	60.69
	仲辛醇	0.2				
5	煤油	1.5	62.33	11.06	81.42	59.82
	仲辛醇	0.3				
6	煤油	2.0	62.06	10.84	81.26	60.18
	仲辛醇	0.4				
7	BM 药剂	1.0	58.87	9.56	78.19	60.55
8	BM 药剂	1.5	60.38	10.33	79.51	59.97
9	BM 药剂	2.0	60.61	10.48	79.69	59.78

由表 4 可知,选用 0#柴油、仲辛醇药剂组合,0#柴油用量 2.0 kg/t、仲辛醇用量 0.4 kg/t 时,精煤产率最高,达到 60.20%,可燃体回收率最高达到 78.86%,此时浮选完善指标为 58.47%,精煤灰分为 10.81%;选用煤油、仲辛醇药剂组合,煤油用量为 1.5 kg/t、仲辛醇用量 0.3 kg/t 时,精煤产率最高,为 62.33%,可燃体回收率也达到最高值 81.42%,对应的精煤灰分为 11.06%,浮选完善指标为 59.82%;使用合成的 BM 煤泥浮选复合药剂进行浮选实验时,当药剂用量为 2.0 kg/t 时,精煤产率与可燃体回收率最高,分别为 60.61% 与 79.69%,此时精煤灰分为 10.48%,浮选完善指标为 59.78%<sup>[17]</sup>。

BM 煤泥浮选复合药剂用量为 2.0 kg/t 时,精煤产率比 0#柴油用量 2.0 kg/t 时高 0.41%,说明 BM 复合药剂的捕收性能有提高,但精煤灰分也升高 0.17%,说明该药剂选择性减弱;煤油用量 1.5 kg/t 时精煤产率低 1.62%,精煤灰分低 0.58%,可知, BM 煤泥浮选复合药剂的浮选效果居中。BM 煤泥浮选复合药剂在最佳用量为 2.0 kg/t 时,比 0#柴

油用量 2.0 kg/t 时可燃体回收率高 0.83%,浮选完善指标高 1.31%;比煤油用量为 1.5 kg/t 时的可燃体回收率低 1.73%,浮选完善指标低 0.04%。综合分析表明 BM 煤泥浮选复合药剂浮选效果介于 0#柴油、仲辛醇及煤油、仲辛醇的药剂组合之间<sup>[18]</sup>。

## 2.3 润湿热测定分析

润湿热的大小能够表征固-液表面的作用强度。润湿热数值越大,表明着固-液间亲和力越强,煤泥浮选时,药剂在煤粒表面附着越牢固,更有利于煤粒疏水性的提高<sup>[19]</sup>。试验测定的不同药剂与煤样作用的润湿热结果见表 5。

表 5 不同药剂与灵山煤样作用的润湿热

Table 5 The wetting heat of different reagents with Lingshan coal slime

药剂添加	0#柴油、仲辛醇	煤油、仲辛醇	BM 药剂
润湿热 J/g	1.5861	2.687	1.9316

由表 5 知, BM 复合药剂与煤样作用的润湿热大于 0#柴油与仲辛醇药剂组合与煤样作用的润湿热,而低于煤油与仲辛醇药剂组合与煤样的作用的润湿热,说明 BM 复合药剂与煤样作用较强,比轻柴油更能够稳固吸附在煤粒表面,使煤粒表面疏水性增强,进而提高其可浮性。

## 2.4 红外吸收光谱测定分析

BM 复合药剂的红外吸收光谱见图 1,灵山原煤样及添加药剂作用后的煤样红外吸收光谱见图 2。

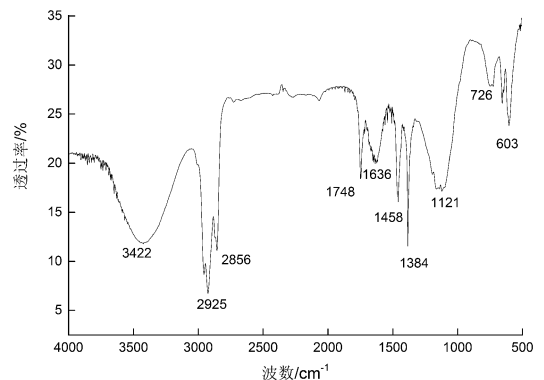
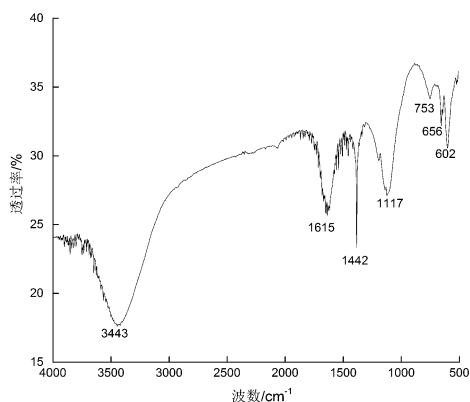


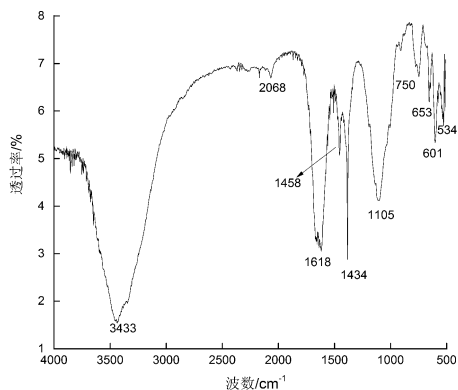
图 1 BM 煤泥浮选复合药剂红外吸收光谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of BM reagent of coal sample

图 1 中,波数在 3500 ~ 3300 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰为醇、酚的羟基以及-胺基伸缩振动吸收峰,3422 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰为羟基的伸缩振动吸收峰,说明 BM 复合药剂含有羟基;2925 cm<sup>-1</sup> 与 2856 cm<sup>-1</sup> 处的吸

收峰为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ -的伸缩振动吸收峰;1748  $\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰,说明含有芳香烃,主要是1,2-取代和1,2,4-三取代芳香烃;1458  $\text{cm}^{-1}$ 以及1384  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰是 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ -的对称弯曲变形振动产生的吸收峰;1121  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $-\text{O}-$ 和 $>\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,为醇、醚、脂的特征吸收峰。



(a) 灵山煤样



(b) BM复合药剂作用后灵山煤样

图2 BM复合药剂作用前后煤样的红外吸收光谱曲线

Fig. 2 FTIR spectra of coal sample and coal sample reacted with BM reagent

图2 灵山煤样红外光谱图中,3443  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰;1615  $\text{cm}^{-1}$ 处具有吸收峰的表明含有醛以及酮基团;1535 ~ 1385  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是芳环骨架振动吸收产生的,表明该煤样含芳环结构,1442  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰是由甲基与亚甲基的弯曲振动引起的。1330 ~ 1030  $\text{cm}^{-1}$ 之间吸收峰为 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{O}-$ 的伸缩振动吸收峰,1117  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰,表明该煤样具有酚、醚或者醇。753  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰是芳

环 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰<sup>[20]</sup>。

对比图2中a、b,与BM复合药剂作用后,煤样红外吸收光谱图有一定变化:出现了534  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰,是芳香双硫醚的特征峰,表明药剂极性端与煤表面的有机硫作用,复合药剂以 $-\text{S}-\text{S}-$ 形式吸附在煤粒表面,药剂疏水端向外,使煤粒表面的疏水性区面积增大,有利于煤粒疏水性能的提高;煤粒极性键的特征吸收峰主要分布在1300 ~ 1100  $\text{cm}^{-1}$ ,与BM复合药剂作用后,该区域的吸收峰强度有减弱,表明煤粒的极性键减弱,可以推断BM复合药剂与煤粒的作用为化学吸附,主要作用在含氧官能团的极性基团;复合药剂与煤样作用后,吸收峰峰形变宽,主要由于药剂与煤粒表面发生氢键作用,使煤粒表面亲水性减弱,疏水提高。

### 3 结 论

(1) 利用杂醇油制备BM煤泥浮选复合药剂的最佳制备条件为:0#柴油与杂醇油质量比为5 : 1,乳化剂用量为杂醇油质量的5%,反应温度为60℃,反应时间为90 min。

(2) 对BM煤泥浮选复合药剂与常规浮选药剂进行浮选对比实验,结果表明BM煤泥复合药剂浮选效果在0#柴油、仲辛醇与煤油、仲辛醇的药剂组合之间。

(3) 润湿热测定表明BM复合药剂与煤样作用较强,比0#柴油更能够稳固吸附在煤粒表面。红外吸收光谱测定分析知BM复合药剂在煤粒有机硫表面以 $-\text{S}-\text{S}-$ 形式吸附,疏水端向外,使煤粒表面疏水性区面积增大,BM复合药剂与煤粒表面含氧官能团的极性基吸附为化学吸附,BM复合药剂与煤粒表面能够形成氢键,有利于煤粒疏水性提高。

### 参考文献:

- [1] 杨晓松. 煤泥浮选技术综述[J]. 煤, 2011, 20(7): 36-37.
- [2] 李国胜, 刘炯天, 曹亦俊, 等. 粉煤灰中难浮未燃炭的柱式浮选脱除试验研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(2): 308-313.
- [3] 孙迎林, 闵凡飞, 陈晨, 等. 金属阳离子在煤泥颗粒表面上吸附机理研究现状[J]. 矿产综合利用, 2015(2): 14-17.
- [4] 杨兵乾, 高忠, 阎卫军. XY复合药剂的制备与应用研究[J]. 山西化工, 27(2): 7-60.
- [5] 李延锋, 张晓博, 桂夏辉, 等. 煤泥浮选过程能量输入优

- 化[J]. 煤炭学报, 2012, 37(8): 1378-1384.
- [6] 谢广元. 选矿学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001. 51-62.
- [7] 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实验研究[J]. 中国煤炭, 2013, 39(8): 89-92.
- [8] 夏文成, 杨建国, 朱宾, 等. 磨矿对氧化煤浮选效果的影响[J]. 煤炭学报, 2012, 37(12): 2087-2091.
- [9] Murat Erol, Cigdem Colduroglu, Zeki Aktas. The effect of reagents and reagent mixtures on froth flotation of coal fines [J]. Miner Process, 2003, 71: 131-145.
- [10] 邓铭. 浮选药剂联合使用及其在煤泥浮选中的应用研究[J]. 洗选加工, 2007, 13(6): 22-24.
- [11] 张嫦, 杂醇油的利用及其深加工. 西南民族学院学报自然科学版, 2001, 27(4): 440-442.
- [12] 许占贤, 周振英. 选煤实验[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1994. 45-48.
- [13] 桂夏辉, 刘炯天, 陶秀祥, 等. 难浮煤泥浮选速率试验研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36(11): 1895-1900.
- [14] 朱向楠, 何亚群, 谢卫宁, 等. 炼焦中煤矿物学特性及再选试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(2): 125-128.
- [15] 沈笑君, 梁传程, 郝立伟. 铁东选煤厂浮选药剂选择实验[J]. 选煤技术, 2015(1): 20-23.
- [16] 杨润全, 王怀法. 宽粒级煤泥浮选机流体动力学模拟与试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(11): 120-125.
- [17] Renhe Jia, Guy H. Harris, et al. Chemical Reagents for Enhanced Coal Flotation [J]. Coal Preparation, 2002, 22: 123-149.
- [18] 沈笑君, 梁传程, 袁广春, 等. HTP 捕收剂煤泥浮选实验研究[J]. 黑龙江科技大学学报, 2015(1): 62-65.
- [19] 李哲, 姚雨龙, 肖伟丽. 矿物颗粒表面润湿程度的表征及应用[J]. 黑龙江科技学院学报, 2011, 21(4): 265-267.
- [20] 解维伟, 朱书全, 王佳, 等. 新型乳化浮选药剂在煤泥浮选中的应用[J]. 选煤技术. 2007(2): 13-15.

## Research on Preparation of Coal Slime Compound Reagent Made from Fusel Oil

Shen Xiaojun<sup>1</sup>, Liang Chuancheng<sup>1</sup>, Xie Guangyuan<sup>2</sup>, Meng Fannan<sup>1</sup>, Li Mingming<sup>1</sup>, Wang Huiping<sup>1</sup>, Shan Zhiqiang<sup>3</sup>  
(1. Institute of Mining Engineering, Heilongjiang University of Science & Technology, Harbin, Heilongjiang, China;  
2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu, China;  
3. China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd, Guilin, Guangxi, China)

**Abstract:** Based on the property and characteristic of fusel oil, This paper prepared BM compound reagent taking fusel oil and 0<sup>#</sup> diesel oil as raw material for coal slime flotation. The best preparation conditions determined by orthogonal experiments were as follows: the ratio of 0<sup>#</sup> diesel oil and fusel oil was 5 : 1, emulsifier dosage of Span-80 was 5% of the mass of fusel oil, reaction temperature was 60 °C and reaction time was 90 minutes. The results of the slime flotation test compared BM composite reagent with conventional flotation reagents showed that, when the optimal dosage of BM compound reagent was 2.0 kg/t, yield of flotation concentrate, combustible recovery and flotation perfection index was higher by 0.41%, 0.83% and 1.31% respectively than using the dosage 0<sup>#</sup> diesel oil was 2.0 kg/t. Measurement of wetting heat showed that the reaction between BM compound reagent with coal sample is stronger and BM compound reagent can absorb on coal surface firmly. Infrared spectrum analysis showed that BM composite reagent was absorb in organic sulfur on coal particle surface by -S-S- form and the reaction between it with polar group of oxygenic groups on coal sample is chemical adsorption and it can form hydrogen bonding with coal particle surface, which is advantageous to hydrophobicity of the coal slime.

**Keywords:** Fusel oil; Flotation; Compound reagent; Coal slim