

# 硅酸钠对煤和高岭石浮选行为的影响

徐东方 朱书全 朱志波 崔浩然

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院 北京 100083)

**摘要:** 为深入了解煤泥浮选过程中硅酸钠对黏土矿物的选择性抑制机理,以煤和高岭石为研究对象,通过单矿物浮选试验、Zeta 电位测定、X 射线光电子能谱(XPS)分析,研究了硅酸钠对煤和高岭石浮选行为的影响。试验结果表明: pH 值在 7 左右、硅酸钠用量为 1 000 g/t 时,煤和高岭石的分离效果最好,煤的可燃体回收率可达 60.44%,灰分为 8.03%;硅酸钠使煤和高岭石表面电位负移,增大了矿物间的静电斥力, pH 值为中性时,煤和高岭石表面电位分别降低了 6 mV 和 16 mV; XPS 分析结果显示,与硅酸钠作用后,煤与高岭石表面 Si 原子相对含量增加,并且硅原子 2P 原子轨道(Si 2p)结合能变化值分别为-0.02、-0.19 eV,证明了硅酸钠在煤和高岭石表面的吸附为物理吸附,吸附量的不同是造成硅酸钠选择性抑制的主要原因。

**关键词:** 硅酸钠; 煤泥浮选; 选择性抑制; 高岭石; 黏土矿物

**中图分类号:** TD94      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-2336(2016)07-0201-05

## Effects of sodium silicate on flotation behavior of coal and kaolinite

Xu Dongfang, Zhu Shuquan, Zhu Zhibo, Cui Haoran

(School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to study the mechanism of selective inhibition of sodium silicate on clay minerals, the flotation behavior of coal and kaolinite with sodium silicate were investigated by flotation test, Zeta potential test and XPS analysis. The flotation experiment results show that the separation effect is the best, the recovery of coal is 60.44% and the ash content is 8.03% with 1 000 g/t Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> in the pH of 7. The Zeta potentials of coal and kaolinite shift negatively and the electrostatic repulsion between the two minerals increase in presence of sodium silicate. The surface potential of coal and kaolinite decreases 6 mV and 16 mV with neutral pH. The results of XPS show that the relative content of Si on the surface of coal and kaolinite increases with sodium silicate, the decrement of Si 2p binding energy of coal and kaolinite is -0.02 eV and -0.19 eV respectively. According to the results of XPS, it can be concluded that sodium silicate is adsorbed on the surface of coal and kaolinite by physical adsorption, the different adsorption capacity of the two minerals makes sodium silicate own selective inhibition.

**Key words:** sodium silicate; slime flotation; selective inhibition; kaolinite; clay minerals

## 0 引 言

黏土矿物是煤中主要的矿物质,一般可占煤中总成灰矿物的 60%~80%<sup>[1]</sup>。黏土矿物遇水易分散成微细颗粒<sup>[2]</sup>,常对矿物浮选造成不利影响:罩盖在矿粒表面,降低捕收剂对矿物的附着;竞争吸附药剂,造成药剂损耗;随矿粒进入泡沫产品,污染浮选

精矿<sup>[3-5]</sup>。

近些年来,国内外众多学者对黏土影响矿物浮选的机理进行了大量研究<sup>[6-7]</sup>。Kasongo 等<sup>[8]</sup>在从油砂中提取沥青的研究中发现黏土矿物对沥青的回收率有至关重要的影响,少量蒙脱石就可以严重抑制沥青上浮。Aronld 等<sup>[9]</sup>发现膨润土通过“装甲”作用极大抑制了煤颗粒与气泡的粘附。文献[10]

收稿日期:2016-01-20;责任编辑:代艳玲      DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2016.07.035

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2012CB214901);国家自然科学基金资助项目(51404274)

作者简介:徐东方(1988—),男,河南商丘人,博士研究生。Tel: 15101142320, E-mail: xudongfang13@126.com

引用格式:徐东方,朱书全,朱志波,等.硅酸钠对煤和高岭石浮选行为的影响[J].煤炭科学技术,2016,44(7):201-205.

Xu Dongfang, Zhu Shuquan, Zhu Zhibo, et al. Effects of sodium silicate on flotation behavior of coal and kaolinite[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(7): 201-205.

利用冷冻扫描电镜(Cryo-SEM)在水中直接观察到了细粒黏土矿物罩盖在颗粒表面的形貌特征。文献[11-12]研究发现钙离子的存在会诱导“装甲”作用更易发生,并指出水质硬度是影响煤和黏土颗粒间分散稳定性的关键因素。文献[13]得到了与上述研究相似的结论,并指出矿浆酸碱度也是影响黏土与矿物间分散的主要因素。张明青等<sup>[14]</sup>证明了黏土表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀使颗粒间形成的非选择性静电桥是影响沉降和浮选效果的原因之一。以上研究表明黏土矿物严重影响了矿物的浮选效果。

实践证明,硅酸钠对含硅脉石矿物有良好的抑制效果。梅光军等<sup>[15]</sup>发现硅酸胶体溶液中荷正电的组分由于静电作用而选择性地吸附在荷负电的硅酸盐矿物表面,从而抑制霓石浮选。张国范等<sup>[16]</sup>研究发现在矿浆中优先加入水玻璃可消除钙离子对石英的活化作用,使菱锌矿与石英有效分离。马俊伟等<sup>[17]</sup>发现胶态硅酸和 $\text{SiO}(\text{OH})_3$ 与硅酸盐矿物具有相同的酸根,容易吸附在这些矿物表面,阻碍捕收剂与矿物表面离子的键合。硅酸钠作为抑制剂在金属矿浮选领域的研究较多,而在煤炭浮选中的应用较少。由于高岭石是一种常见的黏土,属于硅酸盐矿物,故笔者采用硅酸钠为抑制剂,通过单矿物浮选试验研究硅酸钠对煤和高岭石可浮性的影响,基于Zeta电位测试和X射线光电子能谱(XPS)分析,研究了硅酸钠对高岭石的抑制机理。

## 1 试验

### 1.1 试验材料和试剂

煤样取自冀中能源东庞矿业分公司,样品经颚式破碎机破碎至3 mm,用密度 $1.30 \text{ g/cm}^3$ 的 $\text{ZnCl}_2$ 重液分级,将分级后密度小于 $1.30 \text{ g/cm}^3$ 样品棒磨10 min,筛分得到粒度小于0.5 mm的煤样,煤样灰分为5.07%。煤样在 $75^\circ\text{C}$ 烘干后,放入干燥密封容器中备用。高岭石取自西陇化工有限公司,纯度为85%,含有少量的叶腊石、石英、方解石等杂质。试验所用硅酸钠为分析纯。

### 1.2 浮选试验

浮选采用容积为1 L的XFD<sub>III</sub>型浮选机,轴转速为1 800 r/min,充气量为 $0.37 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ ,每次试验称取100 g矿样,充分润湿后置入浮选槽内,加入适量水,调浆3 min后加入捕收剂煤油搅拌2 min,再加入抑制剂硅酸钠搅拌2 min,加入起泡剂仲辛醇搅拌10 s,浮选3 min。泡沫产品和尾矿经抽滤

机过滤, $75^\circ\text{C}$ 条件下烘干,称重。

### 1.3 Zeta电位测定

采用去离子水将粒度小于 $2 \mu\text{m}$ 的煤和高岭石纯矿物样品分别配置成固体含量为0.01%的悬浮液,调节悬浮液pH值,按试验要求加入硅酸钠溶液,搅拌5 min使矿浆充分分散后进行测试。测量所用仪器为JS94G+电位仪,测试温度为 $(25 \pm 0.5^\circ\text{C})$ 。样品测量5次取平均值,误差范围在5%以内。

### 1.4 X射线光电子能谱(XPS)测量

取1.00 g粒度小于 $2 \mu\text{m}$ 的煤或高岭石纯矿物样品,分别置于含有相应药剂的40 mL去离子水溶液中,用磁力搅拌器搅拌30 min,静置30 min,用离心沉降机进行固液分离,沉淀用去离子水清洗3次,自然晾干进行XPS检测。测试采用带单色器的铝靶X-射线源,真空度优于 $1 \times 10^{-11} \text{ MPa}$ ,光斑直径为900 nm,能量步长为0.05 eV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浮选试验结果

矿浆pH值对煤和高岭石浮选回收率的影响如图1所示。随着pH值的增加,煤回收率先升高再降低,在 $\text{pH} \approx 7$ 时,精煤回收率为83.09%,达到最大值。而高岭石基本不可浮,只在矿浆pH值为中性时表现为少量可浮。添加质量分数为0.1%的硅酸钠,pH较小时对煤的浮选基本没有抑制作用,随着pH的增大,抑制效果逐渐显著,pH在7左右时,精煤回收率降为78.01%,pH值达到11时,与不加硅酸钠相比,煤的浮选回收率下降了12.12%。在整个pH范围内,硅酸钠对高岭石都有一定程度的抑制,pH为中性时,硅酸钠使高岭石的回收率从7.37%降至3.21%,抑制效果显著。

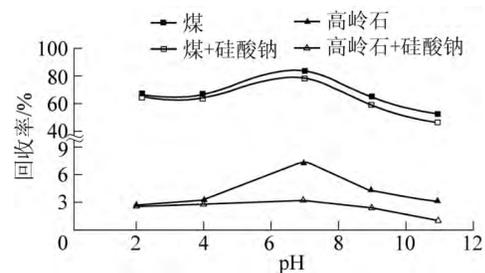


图1 添加硅酸钠前后矿浆pH值对矿物回收率影响

Fig. 1 Effect of pH value on recovery of minerals before and after reacting with  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

当矿浆酸碱度为中性( $\text{pH} \approx 7$ ),捕收剂为煤油时,硅酸钠浓度对煤和高岭石回收率影响如图2所

示。由图2可知:随着硅酸钠用量的增加,煤和高岭石的回收率不同程度地降低。当硅酸钠用量为1500 g/t时,煤和高岭石的回收率均达到最小值,分别为72.55%和2.79%,与未加硅酸钠相比两者的回收率分别下降了12.68%和62.14%,此时,虽然高岭石抑制效果显著,但煤的产率损失严重;当硅酸钠用量为1000 g/t时,煤的回收率为79.37%,高岭石回收率为3.79%,此时,硅酸钠对高岭石的抑制效果也较为明显,而对煤回收率的影响较小。由此可见,矿浆pH值为中性,硅酸钠用量为1000 g/t时,有利于煤与高岭石的分离。

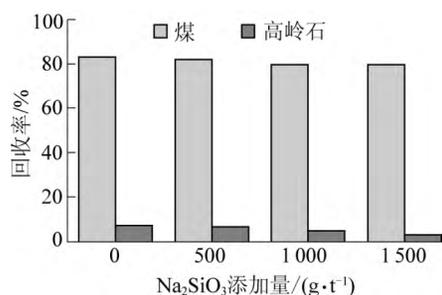


图2 硅酸钠用量对煤和高岭石回收率的影响

Fig. 2 Effect of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> dosage on recovery of coal and kaolinite

在上述单矿物浮选的基础上,进一步考察了硅酸钠对人工煤样(煤与高岭石质量比为4:1)浮选效果的影响,结果如图3所示。由图3可知:对于人工煤样,当以煤油为捕收剂(用量为300 g/t)、pH值在8左右时,随着硅酸钠用量的增加,煤的可燃体回收率有轻微下降,而煤样的灰分得到有效脱除,但当硅酸钠用量超过1000 g/t时,煤的可燃体回收率急剧下降,此时硅酸钠在抑制高岭石上浮的同时也对煤的上浮起到了抑制作用,这可能是由于硅酸钠浓度变化引起水解产物不同造成的<sup>[18]</sup>。因此硅酸钠的最佳用量应在1000 g/t左右,此时精煤的可燃体回收率为60.44%,灰分为8.03%。此结果与单矿物浮选试验结果相一致。

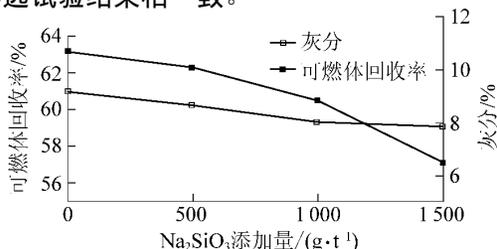


图3 硅酸钠用量对煤和高岭石混合矿样分选效果的影响

Fig. 3 Effect of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> dosage on results of flotation separation of coal and kaolinite mixture

## 2.2 硅酸钠对矿物表面电性的影响

煤和高岭石在纯水中的电动电位以及添加硅酸钠对煤、高岭石表面电位的影响如图4所示。从图4可知,在纯水中,煤表面在pH范围内荷负电,Zeta电位随pH值升高不断降低,未出现零电点。高岭石的零电点为3左右,在pH<3时,高岭石表面带正电,此时高岭石容易因静电吸附而罩盖在煤颗粒表面,对煤泥浮选造成不利影响;添加硅酸钠使煤和高岭石的表面电位均发生负移,此时2种矿物表面均显负电性,在静电斥力的作用下,2种矿物处于分散状态。值得注意的是,添加硅酸钠使高岭石的表面电位负移量比煤的大,由此可以推断硅酸钠在高岭石表面发生大量吸附,而在煤表面吸附较少。

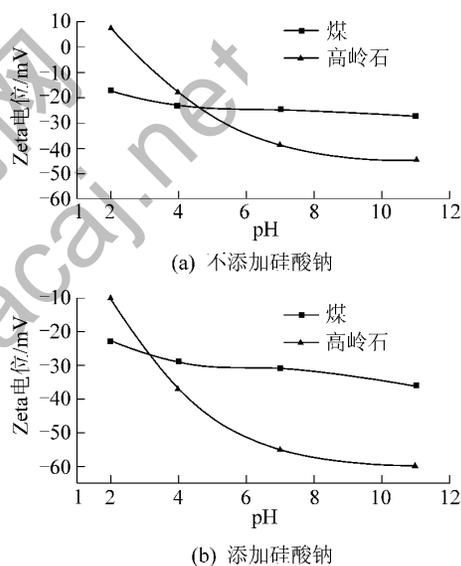


图4 pH值对煤和高岭石表面电位的影响

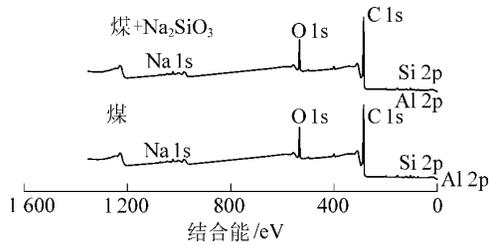
Fig. 4 Effect of pH value on Zeta potential of coal and kaolinite

## 2.3 硅酸钠在矿物表面吸附的XPS分析

为了进一步分析硅酸钠在煤和高岭石表面的吸附情况,考察了硅酸钠与煤、高岭石作用前后矿物XPS能谱的变化情况。经硅酸钠作用前后煤和高岭石的XPS全谱图如图5和图6所示。

用XPS谱峰强度积分法<sup>[19]</sup>测定了矿物与硅酸钠作用前后表面原子浓度,见表1。由表1可知,与硅酸钠作用后,煤和高岭石表面的Si、O以及Na原子浓度增加,而C和Al原子浓度有了轻微下降,说明硅酸钠在煤和高岭石表面都有了吸附。同时发现高岭石表面原子浓度变化较煤表面明显,说明硅酸钠更易吸附在高岭石表面,而煤对其吸附能力较差。这与添加硅酸钠后,2种矿物表面电位的变化程度

基本一致。



Na 1s—钠原子 1s 原子轨道; O 1s—氧原子 1s 原子轨道;  
C 1s—碳原子 1s 原子轨道; Si 2p—硅原子 2p 原子轨道;  
Al 2p—铝原子 2p 原子轨道

图5 与硅酸钠作用前后煤的 XPS 全谱图

Fig. 5 XPS patterns of coal before and after reacting with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

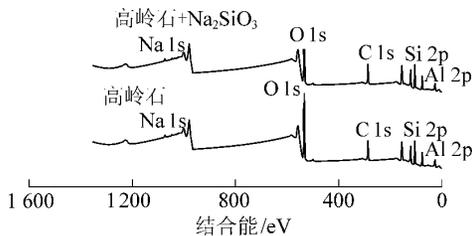


图6 与硅酸钠作用前后高岭石的 XPS 全谱图

Fig. 6 XPS patterns of kaolinite before and after reacting with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

表1 与硅酸钠作用前后矿物表面各原子浓度

Table 1 Atom concentration of minerals surface before and after reacting with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

样品	原子相对含量/%				
	O	Si	Al	C	Na
煤	5.32	0.93	0.92	92.69	0.14
煤+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5.33	1.12	0.88	92.50	0.17
高岭石	55.14	15.69	15.18	13.77	0.21
高岭石+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	55.69	16.11	14.67	13.06	0.48

表2 所列为煤与高岭石与硅酸钠作用前后元素的原子轨道结合能。结合图5和图6可知:煤和高岭石作用后未产生新峰,但各元素结合能和峰值有所改变。表2结果表明,与未添加硅酸钠相比,煤和高岭石与硅酸钠作用后 Si 2p 结合能向低势能方向分别移动 0.02、0.19 eV, Na 1s 结合能的变化量分别为 -0.04、-0.10 eV,与硅酸钠作用后煤表面 O 1s 结合能没有变化,高岭石 O 1s 结合能变化量为 -0.13 eV,以上原子的结合能位移相对较小,均在仪器误差(0.2 eV)范围内,说明硅酸钠对煤和高岭石内层原子的结合能影响较弱,由此

推断硅酸钠在煤和高岭石表面的吸附可能为物理吸附<sup>[20]</sup>。

表2 与硅酸钠作用前后矿物各元素的原子轨道结合能  
Table 2 Binding energy of elements in minerals before and after reacting with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

矿物	原子轨道	结合能/eV		迁移能量 ΔE/eV
		作用前	作用后	
煤	O 1s	532.16	532.16	0
	Si 2p	103.12	103.10	0.02
	Al 2p	74.78	74.75	0.03
	C 1s	284.76	284.78	-0.02
高岭石	Na 1s	1 072.57	1 072.53	0.04
	O 1s	532.60	532.47	0.13
	Si 2p	103.09	102.90	0.19
	Al 2p	75.11	75.20	-0.09
	C 1s	284.80	284.79	0.01
	Na 1s	1 072.56	1 072.46	0.10

### 3 结 论

1) 矿浆 pH 为中性条件下,硅酸钠对高岭石有良好的抑制效果,而对煤的可浮性影响较小。硅酸钠用量为 1 000 g/t 时对煤和高岭石具有较好的分离效果,其用量继续增大,将严重抑制煤和高岭石上浮,抑制失去选择性。

2) 在弱酸性条件下,高岭石表面荷正电,煤表面荷负电,高岭石颗粒间在静电作用下容易罩盖在煤粒表面,影响煤泥浮选效果。硅酸钠可以使煤和高岭石表面电性负移,增大两者之间静电斥力,有效减弱了高岭石颗粒在煤颗粒表面的吸附,并且高岭石表面电位负移程度强于煤粒表面,这与硅酸钠对高岭石和煤的抑制效果相一致。

3) 硅酸钠与煤、高岭石作用后,两者表面的 Si、O 和 Na 元素的相对含量均有所增加,高岭石表面上上述 3 种元素的增加量显著高于煤表面,说明硅酸钠在高岭石表面吸附量较多,而在煤表面吸附极少;并且煤和高岭石表面的 Si 2p、O 2p 和 Na 1s 结合能有不同程度的变化,但变化量均小于仪器误差 0.2 eV,由此推断硅酸钠在煤和高岭石表面的吸附可能是物理吸附。综上可知硅酸钠可选择性吸附在高岭石表面,达到选择性抑制高岭石浮选,使煤和高岭石有效分离的目的。

## 参考文献(References):

- [1] Xu Z, Liu J, Choung J W *et al.* Electrokinetic study of clay interactions with coal in flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 68(1/4): 183-196.
- [2] 刘炯天, 张明青, 曾艳. 不同类型黏土对煤泥水中颗粒分散行为的影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2010, 39(1): 59-63.  
Liu Jiongtian, Zhang Mingqing, Zeng Yan. Effects of different type clays on the dispersion of fine particles in coal slurry [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2010, 39(1): 59-63.
- [3] 亓欣, 匡亚莉. 黏土矿物对煤泥表面性质的影响[J]. *煤炭科学技术*, 2013, 41(7): 126-128.  
Qi Xin, Kuang Yali. Effects of clay minerals on the surface properties of coal slime [J]. *Coal Science and Technology*, 2013, 41(7): 126-128.
- [4] 李延锋, 张晓博, 桂夏辉. 等. 难选煤泥形貌特征及搅拌强化可浮性试验研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2012, 41(6): 930-935.  
Li Yanfeng, Zhang Xiaobo, Gui Xiahui, *et al.* The morphological feature of hard-to-float fine coal and enhancing its floatability by stirring [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2012, 41(6): 930-935.
- [5] 桂夏辉, 刘炯天, 陶秀祥. 等. 难选煤泥浮选速率试验研究[J]. *煤炭学报*, 2011, 36(11): 1895-1900.  
Gui Xiahui, Liu Jiongtian, Tao Xiuxiang, *et al.* Studies on flotation rate of a hard-to-float fine coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(11): 1895-1900.
- [6] Shu X, Wang Z, Xu J *et al.* Separation and preparation of macerals in Shenfu Coal by flotation [J]. *Fuel*, 2002, 81(4): 495-501.
- [7] 程宏志, 路迈西, 石焕. 等. 振荡法提高浮选选择性的作用机理[J]. *煤炭学报*, 2007, 32(5): 531-534.  
Cheng Hongzhi, Lu Maixi, Shi Huan, *et al.* The mechanism of oscillating flotation to improve selectivity [J]. *Journal of China Coal Society*, 2007, 32(5): 531-534.
- [8] Kasongo T, Zhou Z, Xu Z *et al.* Effect of clays and calcium ions on bitumen extraction from Athabasca oil sands using flotation [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2000, 78(4): 674-681.
- [9] Arnold B J, Aplan F F. The effect of clay slimes on coal flotation, part I: the nature of the clay [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1986, 17(3/4): 225-242.
- [10] Wang B, Peng Y, Vink S. Diagnosis of the surface chemistry effects on fine coal flotation using saline water [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(8): 4869-4874.
- [11] 张志军, 刘炯天, 邹文杰. 等. 水质硬度对煤泥浮选的影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2011, 40(4): 612-615.  
Zhang Zhijun, Liu Jiongtian, Zou Wenjie, *et al.* Effect of water hardness on coal flotation [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2011, 40(4): 612-615.
- [12] Zhang Z, Liu J, Xu Z *et al.* Effects of clay and calcium ions on coal flotation [J]. *International Journal of Mining Science & Technology*, 2013, 23(5): 689-692.
- [13] Ding X, Chris R, Xu Z *et al.* Effect of illite clay and divalent cations on bitumen recovery [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2008, 84(6): 643-650.
- [14] 张明青, 刘炯天, 单爱琴. 等. 煤泥水中  $\text{Ca}^{2+}$  在黏土矿物表面的作用[J]. *煤炭学报*, 2005, 30(5): 637-641.  
Zhang Mingqing, Liu Jiongtian, Shan Aiqin, *et al.* Calcium ions adsorption mechanism on clay particles surface in coal slurry [J]. *Journal of China Coal Society*, 2005, 30(5): 637-641.
- [15] 梅光军, 薛玉兰, 余永富. 聚合硅酸对含铁硅酸盐矿物浮选抑制作用的机理[J]. *金属矿山*, 2002(10): 24-27.  
Mei Guangjun, Xue Yulan, Yu Yongfu. Mechanism of the depression effect of polymerized silicate on iron-containing silicate minerals [J]. *Metal Mine*, 2002(10): 24-27.
- [16] 张国范, 崔萌萌, 朱阳戈. 等. 水玻璃对菱锌矿与石英浮选分离的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(12): 3535-3541.  
Zhang Guofan, Cui Mengmeng, Zhu Yangge, *et al.* Effect of water glass on flotation separation of smithsonite and quartz [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(12): 3535-3541.
- [17] 马俊伟, 隋智通, 陈炳辰. 等. 钛渣中钙钛矿的浮选分离及其机理[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(1): 171-177.  
Ma Junwei, Sui Zhitong, Chen Bingchen, *et al.* Flotation behavior and mechanism on perovskite in Ti-bearing blast furnace slag [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(1): 171-177.
- [18] 印万忠, 吕振福, 韩跃新. 等. 改性水玻璃在萤石矿浮选中的应用及抑制机理[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2009, 30(2): 287-290.  
Yin Wanzhong, Lyu Zhenfu, Han Yuxin, *et al.* Application of NSOH in fluorite ore flotation and its depressing mechanism [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2009, 30(2): 287-290.
- [19] 张国范, 马军二, 朱阳戈. 等. 含硅抑制剂对钛辉石的抑制作用[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(12): 2419-2424.  
Zhang Guofan, Ma Juner, Zhu Yangge, *et al.* Depressant effect on titanite by silicon-containing depressants [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(12): 2419-2424.
- [20] 张英, 胡岳华, 王毓华. 等. 硅酸钠对含钙矿物浮选行为的影响及作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(9): 2366-2372.  
Zhang Ying, Hu Yuehua, Wang Yuhua, *et al.* Effects of sodium silicate on flotation behavior of calcium-bearing minerals and its mechanism [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(9): 2366-2372.