

生物质柴油对朔州低阶煤的浮选研究

武乐鹏¹, 宋强², 张少飞³, 舒新前⁴

(1. 山西工程职业学院, 山西 太原 030032; 2. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580; 3. 扎赛诺尔煤业公司灵泉煤矿, 内蒙古 呼伦贝尔 021410; 4. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了探索生物质柴油捕收剂对朔州低阶煤的浮选效果, 在实验室自制反应装置上进行了响应面浮选实验。借助 Zeta 电位、润湿热、FTIR 和 XPS 表征分析了生物质柴油对低阶煤浮选前后物理结构及表面官能团的影响。结果表明: 精煤可燃体回收率随着生物质柴油捕收剂添加量增大而增大, 随起泡剂和超声波频率的增大而先增大后减小; 响应面模型预测的精煤可燃体回收率最大值为 64.14%; 实验值为 64.12% (灰分 10.57%) ; 生物质柴油使煤的 Zeta 电位和润湿热降低, 煤的可浮性增大; 生物质柴油处理煤样的 -C=O 和 C-O 振动强度比原煤样降低, 其中 C-O、C=O 和 COO⁻ 含量比原煤泥分别降低了 11.15%、10.21% 和 2.32%。

关键词: 煤; 浮选; 响应面; 生物质柴油

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.02.016

中图分类号: TD94 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 02-0085-06

低阶煤主要包括褐煤、长焰煤、弱粘煤等, 在我国储量巨大, 约占探明煤储量的 50% 以上^[1]。近年来, 随着煤炭机械化开采率的增加, 原煤破碎严重, 低阶煤在分选过程中出现大量煤泥。

浮选是一种重要的煤泥分选手段, 但由于低阶煤表面含氧官能团多, 疏水性差, 因而较难浮选。同时, 随着浮选药剂价格的升高及煤炭价格的下跌, 廉价、高效的浮选药剂成为研究热点^[2-3]。选择废弃油料制备生物质柴油替代柴油、煤油等药剂, 不仅可以解决废弃油脂造成的环境污染, 同时可以降低浮选成本。崔广文^[4]的研究表明生物质柴油比 0# 柴油在精煤产率和浮选完善度指标方面分别提高 3.06% 和 1.96%。荣令坤^[5]研究发现当改性地沟油掺量为 60%、用量大于 1000 g/t 时, 生物质柴油与 0# 柴油的捕收效果相当。郭明明^[6]用地沟油制备的新型浮选药剂 BFA 进行工业化实

验后发现 BFA 的浮选效果优于传统药剂, 且药耗减少 24%。李琼^[7]研究发现, 生物质柴油主要含有不饱和的碳碳双键、酮基和疏水性强的长链烷烃组成, 可以提高煤泥可浮性、促进其在煤浆中分散, 从而降低药耗。上述采用生物质柴油取代传统浮选药剂的研究注重考察浮选药剂用量对浮选效果影响, 然而影响浮选的因素众多, 且各因素之间存在交互作用^[8], 因此采用单因素实验研究不能获得较佳实验参数。

本文选择响应面实验分析法, 以浮选精煤灰分和产率作为评价指标, 建立精煤灰分和产率的预测模型, 评价主要浮选条件间的交互作用, 以期获得较佳的浮选效果, 并对原煤使用生物质柴油前后的表面性质进行对比分析, 揭示生物质柴油浮选低阶煤的机理。

收稿日期: 2020-05-15; 改回日期: 2020-06-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51074170); 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室开放基金 (KF2019-5)

作者简介: 武乐鹏 (1982-), 女, 硕士研究生, 讲师, 研究方向为矿物加工工程。

1 实验材料与方法

1.1 实验样品及药剂

本文选择山西朔州的低阶煤为煤样，工业分析和元素分析见表 1，煤样的粒度分析结果见表 2。

表 1 煤样工业分析和元素分析
Table 1 Proximate analysis and elemental analysis

煤样	品位 /%				回收率 /%				
	M	A	V	FC	C	H	O*	N	S
SZ	3.34	25.56	29.43	41.67	79.32	4.45	13.87	1.36	0.49

* 单位为 g/t。

表 2 煤样粒度分析
Table 2 Granularity analysis of coal samples

粒级 /mm	质量 /g	产率 /%	灰分 /Ad	筛上累计	
				占本级 /γ	灰分 /Ad
+0.5	8.32	4.16	20.88	4.16	20.88
-0.5+0.25	97.33	48.67	23.31	52.825	23.12
-0.25+0.125	37.65	18.83	24.73	71.65	23.54
-0.125+0.075	20.77	10.37	26.37	82.035	23.90
-0.075+0.045	15.63	7.82	30.21	89.85	24.45
-0.045	20.30	10.15	30.45	100.00	25.06
合计	200.00	100.00	25.06		

捕收剂采用生物质柴油，起泡剂为仲辛醇。其中生物质柴油由地沟油制作而成：首先，地沟油与甲醇及氢氧化钠混合发生酯化反应形成具有疏水端的长链烃和亲水端的酯基的捕收剂；其次，将反应物置于分液漏斗中分层，将上层油蒸馏并洗涤至中性后获得生物质柴油。

采用 GC-MS 分析仪（赛默飞 260X142P）对生物质柴油进行了总离子流分析（图 1）。

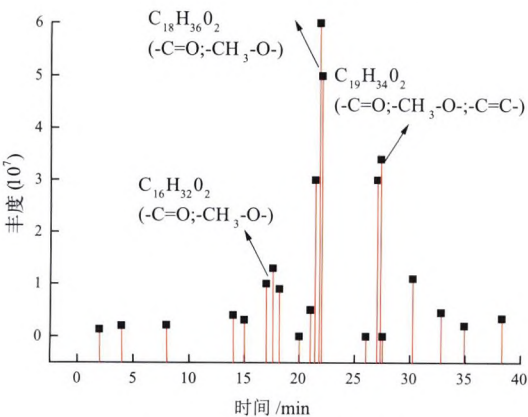


图 1 生物质柴油组成分析
Fig.1 Composition analysis of bio-diesel

可知该生物质柴油的主要组成由 12- 甲基十四烷酸甲酯 (C₁₆H₃₂O₂)、棕榈酸甲酯 (C₁₉H₃₄O₂) 和硬脂酸甲酯 (C₁₉H₃₄O₂)。生物质柴油主要组成为脂肪酸甲酯，其一端为非饱和的含氧官能团，其另一端为长链脂肪烃，具有较强的疏水作用，含氧官能团与煤表面相互作用并吸附在煤表面发挥捕收作用，因此可以替代传统的捕收剂。

实验方法参考 GB/T 4757-2013。首先配置浓度为 100g/L 的矿浆，然后开启浮选机的搅拌功能和超声波发生器超声波振子的频率选择（90、100 和 110）kHz 在矿浆搅拌 2 min 后加入捕收剂（捕收剂用量为 1000 g/t，由生物质柴油与柴油混合而成，其中生物质柴油占捕收剂比例为（33%、50% 和 67%），在搅拌 1 min 后加入仲辛醇（添加量分别为 50 g/t、60 g/t 和 70 g/t）并继续搅拌 10 S 后，开始充气并刮泡，刮泡时间为 3 min。浮选精煤可燃体回收率由式（1）确定^[9]：

$$\varepsilon = \frac{\gamma_i(100-A_i)}{100-A_y} \times 100 \tag{1}$$

其中 ε ， γ_i ， A_y 和 分别表示可燃体回收率，精煤产率，精煤灰分和入料灰分。

进行单因素实验考察不同捕收剂、起泡剂用量及超声波频率对浮选精煤产率、灰分和可燃体回收率影响，将精煤可燃体回收率作为响应值，采用 BBD 响应面法对浮选实验进行优化，实验结果见表 3，误差分析见表 4。

表 3 响应面实验设计结果
Table 3 Test design and its results

实验编号	生物柴油占比 A	仲辛醇 B /(g·t ⁻¹)	超声频率 C/KHz	精煤可燃体回收率 R ₁ /%	精煤灰分 A _j /%	精煤产率 r _j /%
1	33	60	90	60.02	9.53	49.39
2	33	60	110	60.25	9.61	49.62
3	50	50	90	63.95	10.15	52.98
4	33	70	100	60.29	9.72	49.71
5	50	70	110	62.94	10.02	52.07
6	50	50	110	63.42	10.24	52.60
7	50	60	100	63.56	10.48	52.85
8	67	50	100	62.3	10.07	51.57
9	67	60	90	61.41	9.97	50.78
10	33	50	100	60	9.58	49.40
11	50	60	100	63.68	10.16	52.76
12	50	70	90	63.87	10.13	52.90

13	50	60	100	63.91	10.25	53.01
14	67	60	110	63.26	10.41	52.56
15	67	70	100	61.67	9.98	51.00
16	50	60	100	63.82	10.56	53.12
17	50	60	100	63.89	10.03	52.86

表 4 可燃体回收率模型方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	37.36207	9	4.151341	15.3560	< 0.0001
A	8.1608	1	8.1608	30.18717	< 0.0001
B	0.10125	1	0.10125	0.374528	0.5599
C	0.04805	1	0.04805	0.177739	0.6860
AB	0.2116	1	0.2116	0.782718	0.4057
AC	0.6561	1	0.6561	2.426944	0.1632
BC	0.04	1	0.04	0.147962	0.7119
A2	27.34675	1	27.34675	101.1569	< 0.0001
B2	0.239504	1	0.239504	0.885937	0.3779
C2	0.019757	1	0.019757	0.073081	0.7947
残差	1.89238	7	0.27034		
失拟项	1.6373	3	0.545767	8.558361	0.0325
纯误差	0.25508	4	0.06377		
相关系数		0.9518			
变异系数		0.83			
总计	39.25445	16			

模型预测值与实际值的对比见图 2，各因子间对精煤可燃体回收率的影响见图 3。

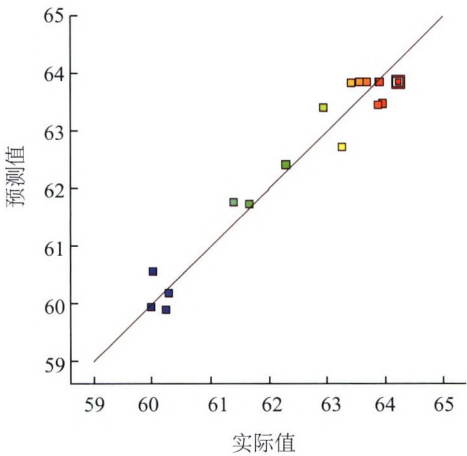


图 2 模型预测值与实际值对比

Fig.2 Predicted value and actual value of the model

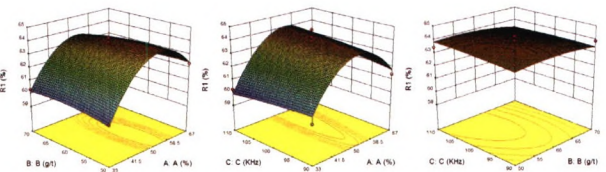


图 3 各影响因子对精煤可燃体回收率影响

Fig.3 Effect of combined factors on combustible recovery

1.3 煤样表面性质分析

Zeta 电位测试，将煤样与蒸馏水配置成浓度为 0.2% 的悬浮溶液，采用 Nano-ZS90 型电位分析对 Zeta 进行电位分析。采用 C80 微量热仪测定生物质柴油处理煤样润湿热。通过 Date acquisition 软件记录润湿热流线，通过积分处理得到润湿热值。煤样的 Zeta 电位和润湿热结果见图 4。

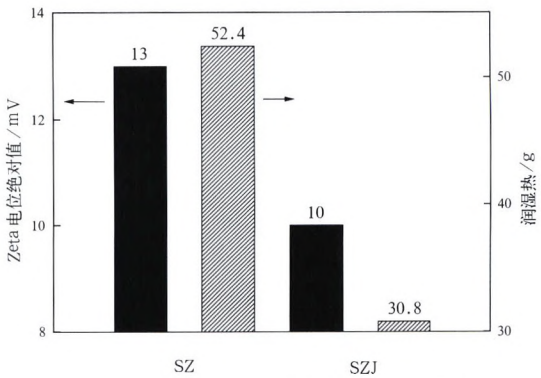


图 4 煤样 Zeta 电位和润湿热分析

Fig.4 Zeta potential and moist heat analysis of coal samples

采用 Nicolet IS 10 红外光谱对煤样进行官能团分析，煤样与 KBr 混合比为 1:160，实验结果见图 5。

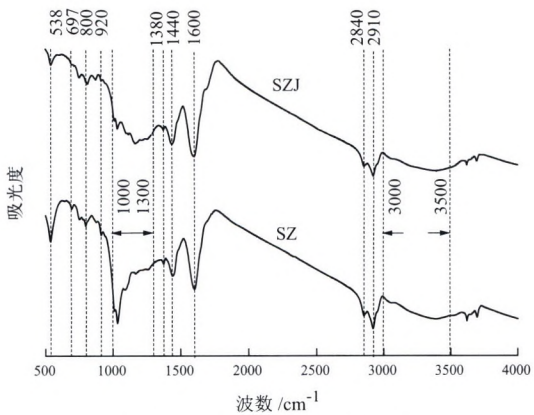


图 5 煤的红外光谱分析

Fig.5 FTIR analysis of coal samples

采用 Escalab 250Xi X 射线光电子能谱分析仪 (XPS) 对煤表面进行扫描，以获得煤样的表面元素电子结合能，并通过对 C1s 分峰处理^[10]可获得含氧官能团的含量，分析结果见表 5。

表 5 煤样表面 C1s 的 XPS 分析
Table 5 Surface C1s analysis of coal by XPS

结合能 /ev	碳元素 存在形式	含量 /%	
		SZ	SZJ
284.6	C-C	54.32	78.02
286.3	C-O	24.56	13.41
287.5	C=O	13.86	3.65
289.0	COO-	7.26	4.92

2 讨 论

2.1 煤样基础性质

由表 1 可知, 该低阶煤的内在水分较低 (3.34%), 干燥基灰分和挥发分较高 (分别为 25.56% 和 29.43%)。元素分析表明, SZ 煤的硫、氮含量较低, 氧含量较高, 属于山西地区典型长焰煤。较高的氧含量表明, 其官能团丰富, 因而表面疏水性差。

2.2 响应面实验

煤样粒度分析结果表明, SZ 煤泥的主导粒度为 0.25 ~ 0.5 mm、产率为 48.67%, > 0.5 mm 的难浮粒度产率为 4.16%, < 0.045 mm 粒度的产率为 10.15%; 随着颗粒粒度的减小煤泥的灰分逐渐增大。

根据表 3 的实验结果可知, A、B、C 三个单因素均对精煤质量产生影响, 即随着捕收剂生物柴油 A 和起泡剂仲辛醇 B 用量增加, 精煤灰分先增大后降低, 且捕收剂对精煤灰分影响作用强于起泡剂。随着超声振动频率 C 的增大, 精煤灰分呈缓慢增大的趋势。进一步通过 Design Expert 10 软件分析进行多元回归拟合^[11], 获得的精煤可燃体回收率模型如下:

$$R_1 = 63.85 + 1.01A - 0.11B + 0.07C - 0.23AB + 0.41AC - 0.1BC - 2.55A^2 - 0.24B^2 - 0.38C^2$$

其中 R_1 、A、B、C、 A_j 和 r_j 分别表示精煤可燃体回收率、生物柴油占比、起泡剂用量、超声波频率、精煤灰分和精煤产率。

由精煤可燃体回收率预测模型的方差分析 (表 4) 可知预测模型的 $P < 0.0001$, 表明该模型具有显著性, 可以有效预测精煤可燃体回收率; 此外, 拟合相关系数 R_2 为 0.9518 (图 2), 表明实验值

与模型预测值的相关度高; 变异系数为 0.83, 表明模型的置信度高。由各因素的影响可以看出, 生物柴油占比 A 的 P 值最小, 即其对精煤可燃体回收率的影响极为显著 ($P < 0.01$)^[12], 其他因素的影响均为显著 ($P > 0.05$)。

由图 3 可知, AB 和 AC 呈山丘形, 表明精煤可燃体回收率存在最大值^[13]; AC 曲面的扭曲程度明显高于 AB 和 BC, 表明 AC 间的交互作用高于 AB 和 BC; 由 AB 交互作用图可知随着起泡剂 (B) 用量的降低精煤可燃体回收率也降低, 但增大生物柴油占比 (A) 可以弥补起泡剂用量降低造成的精煤可燃体回收率降低。同理, 增大生物柴油占比 (A) 可以弥补超声频率升高造成的精煤可燃体回收率降低。由 AB 和 AC 图可知, 精煤可燃体回收率先增大后降低, 即精煤可燃体回收率存在最大值, 且当 A 取值 55% ~ 58% 时存在较大值。通过模型预测可知, 当生物柴油占比、起泡剂用量、超声振动频率分别为 55.17%、54 g/t 和 110 KHz 时, 精煤可燃体回收率最大 (64.14%)。

采用上述预测的较优条件进行了浮选实验, 三次实验的平均精煤可燃体回收率为 64.12% (精煤灰分为 10.57%), 表明模型的预测结果是准确的。

2.3 浮选煤样表面性质分析

为了分析生物柴油对朔州低阶煤表面性质影响, 对浮选入料煤样表面进行处理, 按照响应面模型中的较佳生物柴油使用条件进行搅拌, 分析生物柴油处理前后煤样的 Zeta 电位、润湿热、官能团, 其中生物柴油处理煤样命名为 SZJ。由图 4 可知浮选入料煤样及生物柴油处理煤样的 Zeta 电位绝对值分别为 13 和 10, 表明煤样与生物柴油作用效果良好, 在煤样表面生物柴油的吸附量增加, 煤泥表面的水化作用减弱、水化层变薄, 疏水性和可浮性改善^[14], 从而使生物柴油浮选的精煤产率增大。但精煤产率的增大也提高了精煤的灰分 (达 10.57%), 因而获得较高的精煤可燃体回收率。

润湿热可以反映浮选药剂与煤粒作用,较大的润湿热表明药剂与煤粒作用程度较高。由图4可知,生物质柴油可以显著降低煤样润湿热,这是由于浮选入料煤样表面官能团,尤其是含氧官能团(羰基、羟基等)丰富。含氧官能团与水之间的羟基之间存在氢键作用,放热高^[15]。添加生物质柴油,使得煤样润湿热由52.4 J/g降低到30.8 J/g。

由图5可知,波数为3000~3500 cm⁻¹处钝峰为游离-OH吸收峰,浮选入料煤样和生物质柴油处理煤样在该处均具有-OH峰;2910 cm⁻¹和2840 cm⁻¹处为甲基和亚甲基的伸缩振动,在此处SZ和SZJ振动差异不大;1600 cm⁻¹处为-C=O振动,此处入料煤泥的振动强度大于生物质柴油处理煤泥;1440和1380 cm⁻¹处的振动与2910和2840 cm⁻¹处的规律相似;位于1000~1300 cm⁻¹处的主要由C-O的伸缩振动引起,此处浮选入料煤泥的吸收峰强度大于生物质柴油处理煤样,说明原煤泥含有较多的C-O;(697、800和920) cm⁻¹处振动均代表苯环中CH取代的弯曲振动;538 cm⁻¹峰代表-CH₂Br伸缩振动。

由红外分析(图5)可知,生物质柴油处理的含氧官能团比原煤泥大幅度降低。为了进一步获得二者含氧官能团定量关系,对二者进行了XPS分析(表5),SZ和SZJ表面氧元素的赋存形式主要有C-O、C=O和COO-,其中SZ的C-O含量最高,为24.56%,而SZJ的三种含氧官能团含量分别降低了(11.15、10.21和2.32)%,使得煤泥的疏水性得到改善,这有利于浮选。

3 结 论

(1) 当生物质柴油占比、起泡剂用量、超声振动频率分别达到55.17%、54 g/t和110 kHz时,模型预测精煤可燃体回收率最大可达64.14%。

(2) 生物质柴油为双极性结构,一端为含有非饱和含氧官能团的极性端,另一端为长链脂肪烃的非极性端,具有较强的疏水作用。

(3) 生物质柴油处理煤样的Zeta电位绝对值

比浮选入料煤样大幅度降低;生物质柴油可以显著降低煤样的润湿热。

(4) 生物质柴油处理煤样红外分析表明,位于1600 cm⁻¹和位于1000~1300 cm⁻¹处的-C=O和C-O振动强度比浮选入料煤样降低;而C-O、C=O和COO-比浮选入料煤样分别降低了11.15、10.21和2.32%,可浮性得到了改善。

参考文献:

- [1] 高淑玲,刘炯天.低阶煤表面改性制备超净煤初探[J].煤炭技术,2004(9):71-73.
- [2] GAO S L, LIU J T. Preliminary study on preparation of ultra-clean coal by surface modification of low-rank coal [J]. Coal Technology, 2004 (9): 71-73.
- [3] 唐志东,韩跃新,李艳军,等.袁家村铁矿尾矿再选实验研究[J].矿产综合利用,2018(1):106-110.
- [4] TANG Z D, HAN Y X, LI Y J, et al. Experimental study on reconcentration of Yuanjiacun iron ore tailings [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018 (1): 106-110.
- [5] 朱一民,周菁.2017年浮选药剂的进展[J].矿产综合利用,2018(3):1-10.
- [6] ZHU Y M, ZHOU J. Progress of flotation reagents in 2017 [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018 (3): 1-10.
- [7] 崔广文,王洁,王京发,等.地沟油制备煤泥捕收剂及其应用效果研究[J].选煤技术,2012(6):1-3.
- [8] CUI G W, WANG J, WANG J F, et al. Preparation of slime collector from gutter oil and its application effect [J]. Coal Preparation Technology, 2012 (6): 1-3.
- [9] 荣令坤,原野,贾风军,等.地沟油在煤炭浮选中的应用研究[J].煤炭技术,2018(4):307-309.
- [10] RONG L K, YUAN Y, JIA F J, et al. Study on the application of gutter oil in coal flotation [J]. Coal Technology, 2018 (4): 307-309.
- [11] 郭明明,赵晓红,李玄怀,等.地沟油浮选药剂的浮选效果及工业实验研究[J].中国煤炭,2016,42:68-72.
- [12] GUO M M, ZHAO X H, LI X H, et al. Study on the flotation effect and industrial test of gutter oil flotation reagent [J]. China Coal, 2016, 42: 68-72.
- [13] 李琼,叶贵川,朱明,等.废弃油脂制备煤泥捕收剂的研究[J].洁净煤技术,2014,20(1):1-4.
- [14] LI Q, YE G C, ZHU M, et al. Study on preparation of coal slime collector from waste oil [J]. Clean Coal Technology, 2014,20(1):1-4.

- [8] 李立涛, 杨志强, 高谦. 基于正交实验和神经网络的新型充填胶凝材料配比优化 [J]. 矿产综合利用, 2018(3): 114-120.
- LI L T, YANG Z Q, GAO Q. Proportional optimization of new filling cementing material based on orthogonal experiment and neural network [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 114-120.
- [9] 张继龙, 郭明明, 郭丽敏. 风化煤反浮选可行性实验 [J]. 矿产综合利用, 2019(5): 61-65+60.
- ZHANG J L, GUO M M, GUO L M. Feasibility test of reverse flotation of weathered coal [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5): 61-65+60.
- [10] 李明, 夏阳超, 王龙武, 等. 难浮煤表面性质及亲水性研究 [J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(6): 109-113.
- LI M, XIA Y C, WANG L W, et al. Study on surface properties and hydrophilicity of difficult floating coal [J]. Mining Research and Development, 2019, 39(6): 109-113.
- [11] 方楠, 吴健, 何强, 等. 响应面法优化铁尾矿砂对铜 (II) 的吸附条件 [J]. 矿产综合利用, 2020 (1): 140-145.
- FANG N, WU J, HE Q, et al. Optimization of adsorption conditions of copper (II) from iron tailing sand by response surface methodology [J]. Multiuse Utilization of Mineral Resources, 2020 (1): 140-145.
- [12] 张晋霞, 邹玄, 牛福生. 响应曲面法优化低锌瓦斯泥酸浸实验研究 [J]. 矿产综合利用, 2018 (5):118-121+130.
- ZHANG J X, ZOU X, NIU F S. Experimental Study on Optimization of Acid Leaching of Low Zinc Gas Sludge by Response Surface Methodology [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018 (5):118-121+130.
- [13] 宋迪慧, 安路阳, 张立涛, 等. 响应曲面法优化电化学耦合体系预处理焦化废水 [J]. 化工学报, 2018, 69(9): 4001-4011.
- SONG D H, AN L Y, ZHANG L T, et al. Optimization of electrochemical coupling system for coking wastewater treatment by response surface methodology [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 69(9): 4001-4011.
- [14] A M 埃尔马赫蒂, 李长根, 高峻. 起泡剂存在时气泡的 Zeta 电位 [J]. 国外金属选矿, 2009 (1): 41-43+ 95.
- A M Ermendi, LI C G, GAO J. Zeta potential of bubbles in the presence of foaming agents [J]. Foreign Metal Dressing, 2009 (1): 41-43+ 95.
- [15] 谭金龙, 张苗苗, 许晨涛, 等. 用烷醇酰胺浮选回收红柳煤的研究 [J]. 矿业研究与开发, 2019, 39 (3): 54-58.
- TAN J L, ZHANG M M, XU C T, et al. Study on flotation recovery of Hongliu coal by alkanolamide [J]. Mining Research and Development, 2019, 39 (3): 54-58

Study on Flotation of Shuozhou Low-rank Coal with Bio-diesel

Wu Lepeng¹, Song Qiang², Zhang Shaofei³, Shu Xinqian⁴

(1. Shanxi Engineering Vocation College, Taiyuan, Shanxi, China; 2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong, China; 3. Zhalainguoer Coal Co., Ltd Ling Quan coal mine, Hulunbeier, Inner Mongolia, China; 4. School of Chemical Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing, China)

Abstract: In order to investigate the effect of bio-diesel on flotation of Shuozhou low-rank coal, response surface flotation test was methodology applied with a self-designed ultrasound flotation device, and the concentrate and raw coal were investigated by Zeta-potential meter, wetting heat, FTIR and XPS. The results showed that the combustible material recovery was increased with increasing amount of bio-diesel, and combustible material recovery was initially increased with increasing amount of sec-octyl alcohol and ultrasonic frequency. The maximum yield of combustible material recovery by prediction model was 64.14%, while the test value was 64.12%. The analysis of Zeta-potential meter and wetting heat indicated that the absolute value of zeta-potential and wetting heat were both reduced with the addition of bio-diesel. The FTIR analysis revealed that compared with the raw coal, the -C=O and C-O of concentrate coal were decreased. The content of C-O, C=O and COO- were reduced by 11.15%, 10.21% and 2.32% by XPS analysis.

Keywords: Coal; Flotation; Response surface methodology; Bio-diesel