

预处理手段对氧化煤中腐植酸的产率的影响

司金凤¹, 李星明²

(1. 山东工业职业学院 冶金与汽车工程学院, 山东 淄博 256414; 2. 山西潞安煤基清洁能源有限责任公司, 山西 长治 046200)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。煤炭资源在开采和储存过程中会形成大量的氧化煤, 造成煤炭资源的浪费和环境污染, 从氧化煤中提取腐植酸可以达到氧化煤资源高值化利用的目的。为进一步提高氧化煤中腐植酸的含量和利用效率, 本文采用 H_2O_2 氧化、浓 H_2SO_4 氧化以及反浮选三种手段对氧化煤样品进行预处理, 考查了其对于氧化煤中腐植酸含量的影响并运用傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析了含氧官能团的变化情况。实验结果表明, 氧化和反浮选均能提高腐植酸的利用效率, 使用 H_2O_2 氧化后, 煤样中腐植酸含量由 21.58% 提高到 43.62%; 通过浓 H_2SO_4 氧化后, 腐植酸含量达到 48.51%, 腐植酸提取率达到 81.08%。经反浮选处理提取腐植酸, 可脱除部分矿物质, 腐植酸富集在沉物中, 腐植酸提取率也有提高, 经氧化处理后提取的腐植酸含氧基团增加, 亲水性增强。

关键词: 矿物加工工程; 氧化煤; 腐植酸; 提取率; 氧化; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.023

中图分类号: TD926 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 06-0154-05

随着我国优质煤资源日益减少, 采掘机械化程度的提高, 煤炭资源在开采、加工及储存过程中会被氧化, 即形成大量氧化煤^[1], 进而改变其自身物理化学性质, 降低煤粒表面原有的天然疏水性, 导致煤粒的可浮性显著降低, 为后续的洗选加工利用带来更大的挑战。在碳达峰、碳中和政策的号召下, 提高氧化煤利用效率, 拓展氧化煤的利用途径, 对实现煤炭资源低碳高效利用以及碳减排具有重要意义^[2-3]。

目前国内外关于氧化煤的研究利用主要集中在界面调控及改善可浮性两方面^[4-6]。煤经过风化氧化后已失去作动力燃料和炼焦煤的价值, 但一般风化氧化后的煤都含有大量再生腐植酸, 腐植酸应用非常广泛, 可以作为植物生长调节剂用于农牧业、可以作为工业生产添加剂及环保领域, 从而又赋予氧化煤特有的附加利用价值^[7-8]。从氧化煤中提取腐植酸不仅提升资源利用率, 也实现了经济和环境的双赢。然而, 关于从氧化煤中提

取腐植酸的应用和研究却十分罕见。

由于腐植酸在氧化煤中的含量通常较低, 如果直接提取, 利用效率较低。为提高腐植酸的利用率, 本文采用 H_2O_2 氧化、浓 H_2SO_4 氧化以及反浮选三种手段对煤样进行预处理, 并采用“碱溶-酸析法”提取腐植酸, 寻求较佳预处理工艺, 为腐植酸的提取利用提供理论参考和科学依据。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料及仪器

实验所用的氧化煤取自山西省朔州市某动力煤洗煤厂, -0.5 mm 煤泥作为实验研究对象。按照国标 GB/T 30732-2014 和 GB/T 11957-2001 对原煤进行工业分析和腐植酸含量的测定, 结果见表 1。由表 1 可知, 煤样中腐植酸含量为 21.58%, 若直接提取利用, 则效率不高, 需要采用一定的处理手段提高原煤的腐植酸含量。

实验所用氧化剂为 H_2O_2 (30%) 和浓 H_2SO_4

收稿日期: 2021-07-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51674174)

作者简介: 司金凤 (1989-), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为冶金生产技术。

(98%)、提取剂为 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 、抑制剂为糊精、捕收剂为十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、起泡剂为仲辛醇。

表1 工业分析及腐植酸测定/%

Table 1 Industrial analysis and humic acid determination				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	腐植酸
4.86	32.37	27.13	35.64	21.58

实验选用 XFD-1 L 型单槽式浮选机、Bruker TENSOR27 型红外光谱仪、DF-101S 型集热式恒温加热搅拌器以及 JH721 型可见分光光度计。

1.2 实验过程与方法

1.2.1 腐植酸含量测定

按照 GB/T 11957-2001 的要求对样品腐植酸含量进行测定。同时,利用 JH721 型可见分光光度计测定吸光度并计算腐植酸含量。

1.2.2 腐植酸的提取

称取 10 g 氧化煤样品于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 浓度为 1.5% 碱提取液,将锥形瓶进行密封,摇晃瓶身使煤样润湿,然后放到 80 °C 的烘箱中加热,每 10 min 摇动一次,抽提 60 min,使煤样全部沉至底部。将锥形瓶取出并冷却,对混合液进行真空抽滤并用清水冲洗,将滤液收集后加入 HCl 将 pH 值调至 3 以下,室温静置 24 h,将沉淀物烘干即得最终腐植酸产品。

1.2.3 浮选实验

按照 GB/T 4757-2013 标准要求进行反浮选实验。调浆及浮选过程中主轴转速均为 1800 r/min,充气量固定为 1.33 L/min。实验矿浆浓度为 100 g/L,加入煤样后搅拌至全部润湿,然后加入糊精搅拌 2 min;最后加入十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 搅拌 1 min。完成后将仲辛醇加入作为起泡剂搅拌 10 s,随后打开充气阀门开始刮泡。浮选泡沫和浮选槽中的产品分别作为尾煤和精煤。浮选完成后,分别将精煤和尾煤过滤、烘干、称重并按照国家标准要求化验灰分,计算产率和灰分。

2 实验结果与讨论

2.1 H_2O_2 氧化对腐植酸含量的影响

在双氧水浓度为 0.2 g/mL、固液比为 1:10、氧化温度为 20 °C 的条件下,考查氧化时间对原煤腐植酸含量的影响,实验结果见图 1。由图 1 可

知,随着氧化时间的增加,腐植酸含量先增加再减小。刚开始时,腐植酸含量的变化比较缓慢,说明双氧水初始氧化速率较低,随着时间延长,腐植酸含量显著增加,当氧化时间大于 60 min 后,腐植酸氧化速率显著增大,当氧化时间达到 210 min 时,腐植酸含量达到最大;此后,随着氧化时间的增加,腐植酸含量反而降低,其主要原因是氧化时间过长,会使煤样中的腐植酸与双氧水发生反应氧解。

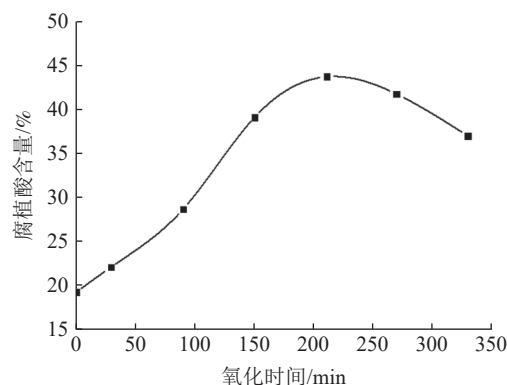


图1 H_2O_2 氧化时间对腐植酸含量的影响

Fig.1 Effect of H_2O_2 oxidation time on humic acid content

固定氧化时间为 210 min、固液比 1:10、氧化温度为 20 °C,考查原煤腐植酸含量随 H_2O_2 浓度的变化规律,结果见图 2。由图 2 可知,随着 H_2O_2 浓度的增加,腐植酸含量逐渐增加,并在 0.2 g/mL 时达到最大,为 43.62%,表明 H_2O_2 浓度越高,氧化反应速率越快,腐植酸产量越高。但是当 H_2O_2 浓度超过 0.2g/mL 之后,腐植酸含量下降,这是由于 H_2O_2 浓度过高,过量 H_2O_2 会与腐植酸反应,造成腐植酸含量降低。

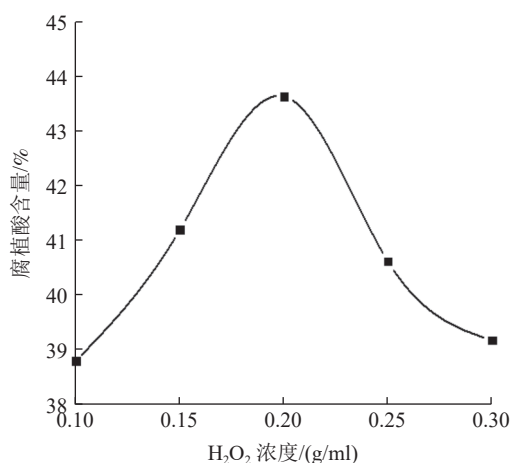


图2 H_2O_2 浓度对腐植酸含量的影响

Fig.2 Effect of H_2O_2 concentration on humic acid content

综合以上结果可知, H_2O_2 氧化较佳实验条件为氧化时间 210 min、固液比 1:10、氧化温度为 20 °C, H_2O_2 浓度 0.2g/mL。此时, 煤样的腐植酸含量 43.62%, 比未氧化时提高了 22 个百分点。

2.2 浓 H_2SO_4 氧化对腐植酸含量的影响

选择浓度为 98% 的 H_2SO_4 , 固定煤酸比为 5 g/mL, 氧化温度为 20 °C, 考查氧化时间对煤样腐植酸含量的影响。实验结果见图 3。

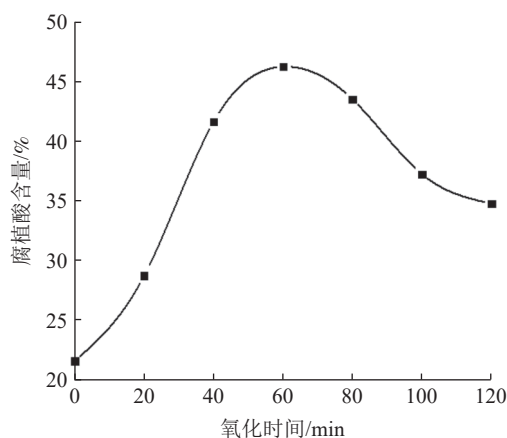


图 3 H_2SO_4 氧化时间对腐植酸含量的影响

Fig.3 Effect of H_2SO_4 oxidation time on humic acid content

由图 3 可知, 随着氧化时间的增大, 腐植酸含量显著提高, 当氧化时间达到 60 min 时, 腐植酸含量达到最大值, 为 48.51%。随后, 随着氧化时间的增加, 煤样的腐植酸含量反而有所降低, 这是因为部分腐植酸被分解所造成的。综合对比图 1 和图 3 可知, 浓硫酸比双氧水氧化更剧烈, 仅用氧化 60 min, 煤样中腐植酸含量即可达到 48.51%。

为了考查煤酸比对原煤腐植酸含量的影响, 固定氧化时间为 60 min、氧化温度为 20 °C。实验结果见图 4。

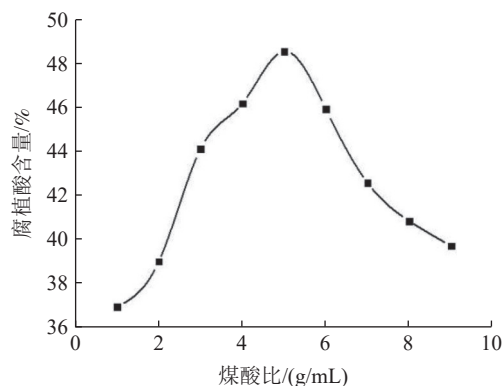


图 4 煤酸比对腐植酸含量的影响

Fig.4 Effect of coal-acid ratio on humic acid content

由图 4 可知, 随着煤酸比的增加, 腐植酸含量同样呈现出先上升后下降的趋势。当煤酸比为 5 g/mL 时, 腐植酸含量达到最大, 值为 48.51%。此后随着浓 H_2SO_4 用量进一步增加, 腐植酸含量下降, 说明过量的酸会使腐植酸发生分解, 导致含量下降。综由此得出, 浓硫酸氧化最佳条件为氧化时间 60 min、氧化温度 20 °C, 煤酸比 5 g/mL, 得到腐植酸含量为 48.51%, 腐植酸含量提高了约 27 个百分点。

2.3 反浮选对腐植酸含量的影响

通过反浮选的方法可脱除煤中无机矿物质, 提高腐植酸含量。有文献报道抑制剂糊精和捕收剂 CTAB 在协同作用下反浮选煤中硅酸盐类矿物可以表现出较好的选择性^[9]。因此, 本文以糊精作为抑制剂, CTAB 作为捕收剂, 按照 1.2 节中所述方法进行反浮选实验, 对浮选沉物和浮物产品进行过滤、烘干, 并进行腐植酸的提取, 本文采用腐植酸回收率来考查腐植酸在浮物和沉物中的分布情况, 它表示在精煤产品中腐植酸的含量与原煤中腐植酸含量的百分比, 其计算公式如下:

$$R = \frac{\gamma_j \times H_j}{H_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R 为腐植酸回收率, %; γ_j 表示浮选精煤产率, %; H_j 和 H_d 分别代表浮选精煤腐植酸含量和原煤腐植酸含量, %。

为了考查抑制剂糊精用量与反浮选产品中腐植酸含量的关系, 固定捕收剂 CTAB 用量 1000 g/t, 起泡剂仲辛醇 200 g/t, 改变抑制剂的用量, 结果见图 5。

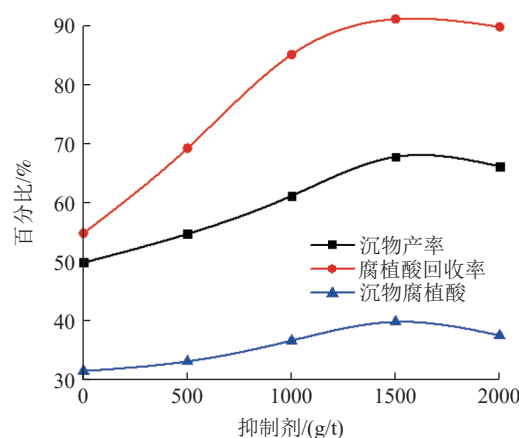


图 5 抑制剂用量对产品腐植酸含量的影响

Fig.5 Effect of inhibitor dosage on product humic acid content

由图5可知,经过反浮选处理后,腐植酸回收率、沉物产率、沉物腐植酸呈现出相同变化规律,都是随着抑制剂的增大,呈现出先增大后变小的趋势,当抑制剂用量为1500 g/t,沉物腐植酸含量达到37.78%,沉物产率达到67.73%,此时的腐植酸回收率达到91.42%。

为了考查捕收剂CTAB用量与反浮选产品腐植酸含量之间的关系,固定抑制剂糊精用量1500 g/t,起泡剂仲辛醇200 g/t,改变CTAB用量,结果见图6。

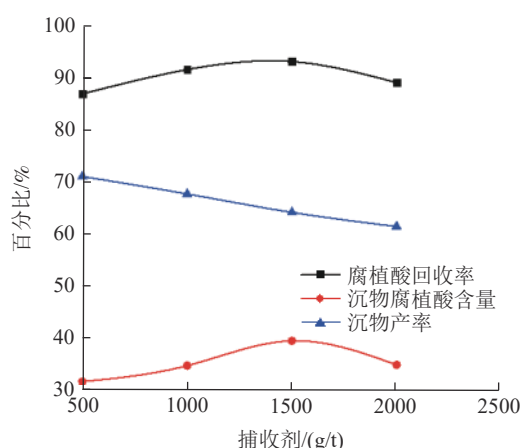


图6 捕收剂用量对产品腐植酸含量的影响

Fig.6 Effect of collector dosage on product humic acid content

由图6可知,随着捕收剂用量增加,沉物产率平稳下降,沉物腐植酸含量和腐植酸回收率都是先增加后减小,当CTAB用量为1500 g/t时,沉物腐植酸达到40.12%,沉物产率值达到64.28%,腐植酸回收率达到93.26%。

以上结果表明双氧水氧化、浓硫酸氧化以及反浮选三种预处理方法均可以提高氧化煤中腐植酸的含量。对三种方法处理后的煤样,在同一提取条件下进行腐植酸的提取,比较三种预处理方法对腐植酸提取率的影响,结果见表2。

表2 不同处理方法的结果对比/%

Table 2 Comparison of results of different methods

腐植酸	处理方法			
	未处理	H ₂ O ₂ 氧化	H ₂ SO ₄ 氧化	反浮选
提取率/%	61.78	63.20	81.08	66.94
含量/%	21.58	43.62	48.51	40.12

由表2可知,煤样在经过双氧水氧化处理后,腐植酸含量提高了22个百分点达到43.62%,

同时提取率也略有提高;将煤样进行浓硫酸氧化处理后,腐植酸含量达到了48.51%,腐植酸提取率达到了81.08%,与未处理煤样相比,两个参数都大幅度增加,这是由于加入的浓硫酸可以与原煤中的钙、镁、铁等金属进行反应,脱除金属离子,并促使金属离子与腐植酸的结合键打开,游离出腐植酸,提高腐植酸的提取率。

对于反浮选处理方法,腐植酸含量提高20个百分点,提取率提高5个百分点,这是因为反浮选可以去除精煤灰分,加快了提取液与煤之间的反应速率,达到提高腐植酸提取率的目的。

综上所述,通过本文所述的三种手段预处理后,氧化煤中的腐植酸含量和提取率都有明显提高,其中,浓H₂SO₄氧化处理效果最好。剩余氧化煤后续还可以用作炼焦配煤,有效降低国内企业用煤成本,为我国风氧化煤高效利用提供新途径。

2.4 不同处理手段后腐植酸产品红外分析

采用Bruker TENSOR27对不同预处理方式所提取得到的腐植酸样品进行表面官能团分析,其红外分析谱见图7。

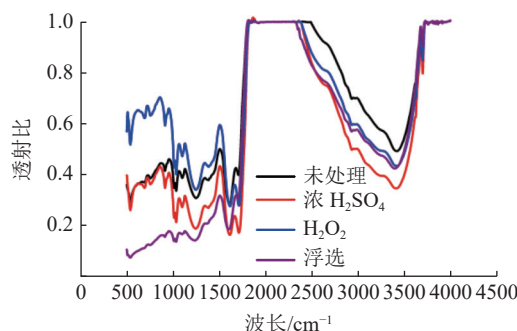


图7 不同预处理方式提取腐植酸红外谱

Fig.7 Infrared spectrum of humic acid extracted by different pretreatment methods

图中910~1040 cm⁻¹处峰代表灰分,如高岭土;1680~1720 cm⁻¹处峰代表-COOH;2800~3000 cm⁻¹处峰代表环烷烃或脂肪烃,-C-H;3300~3600 cm⁻¹处峰代表-OH;3530~3810 cm⁻¹处峰代表酚、醇、醚、酯的-C-O-。

经过浮选处理之后提取的腐植酸,在1680~1720 cm⁻¹处峰、2800~3000 cm⁻¹处峰、3300~3600 cm⁻¹处峰和3530~3810 cm⁻¹处峰无明显变化,说明浮选对提取的腐植酸表面无影响^[10];在910~1040 cm⁻¹处峰明显减弱,说明浮选脱除部分

矿物质。

经过浓 H_2SO_4 和 H_2O_2 氧化处理之后提取的腐植酸, 在 $910\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ 处峰无明显变化; 在 $1680\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ 处峰、 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处峰和 $3530\sim 3810\text{ cm}^{-1}$ 处峰明显增强, 说明氧化作用不仅发生在煤的表面, 同时发生在提取的腐植酸表面, 经氧化处理后提取的腐植酸含氧基团增加, 亲水性增强。

3 结 论

经氧化、浮选预处理后, 煤中腐植酸含量均有提高。经反浮选处理提取腐植酸, 可脱除部分矿物质, 经氧化处理后提取的腐植酸含氧基团增加, 亲水性增强。

经 H_2O_2 氧化处理后, 腐植酸含量 43.62%, 较未处理提高 22 个百分点, 腐植酸提取率与未处理原煤相比略有提高, 经浓 H_2SO_4 氧化后, 腐植酸含量为 48.51%, 较未处理提高了 27 个百分点, 同时腐植酸提取率提高到 81.08%, 提高了 20 个百分点, 经浮选处理后, 腐植酸富集在沉物中, 含量提高到 40.12%, 腐植酸提取率提高到 66.94%。通过这几种预处理手段的实验数据分析可以看出, 用浓 H_2SO_4 氧化预处理煤样获得腐植酸的效果最好。

参考文献:

- [1] 陈阳, 解维伟. 药剂 C-1 对氧化煤浮选的促进机理研究[J]. 煤炭工程, 2020, 52(9):153-156.
- CHEN Y, XIE W W. Study on the promotion mechanism of agent C-1 on oxidised coal flotation[J]. Coal Engineering, 2020, 52(9):153-156.
- [2] 陈强. 高灰氧化煤的浮选试验研究[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2):10-12.
- CHEN Q. Flotation test study of high ash oxidised coal[J]. Clean Coal Technology, 2012, 18(2):10-12.
- [3] 王市委, 陶秀祥, 陈松降, 等. 低阶煤-油泡浮选技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(4):48-58.
- WANG S W, TAO X X, CHEN S J, et al. Development of oily bubble flotation research for low-rank coal[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):48-58.
- [4] 程万里, 邓政斌, 刘志红, 等. 煤泥浮选中矿物颗粒间相互作用力的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(3):48-55.
- CHENG W L, DENG Z B, LIU Z H, et al. Research progress of interaction force between mineral particles in coal slurry flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):48-55.
- [5] 桂夏辉, 邢耀文, 王婷霞. 煤泥浮选过程强化之二——低阶/氧化煤难浮机理探讨篇[J]. 选煤技术, 2017(2):79-83.
- GUI X H, XING Y W, WANG T X. Enhancement of coal slurry flotation process II - Exploration chapter on the mechanism of difficult flotation of low-order/oxidised coal[J]. Coal Beneficiation Technology, 2017(2):79-83.
- [6] 桂夏辉, 邢耀文, 连露露, 等. 煤泥浮选过程强化之三——低阶/氧化煤浮选界面强化篇 [C]// 2018 年全国选煤学术交流会.
- GUI X H, XING Y W, LIAN L L, et al. Coal slurry flotation process enhancement III - low-order/oxidised coal flotation interface enhancement chapter[C]// 2018 National Coal Beneficiation Symposium.
- [7] 王之春, 董宪姝. 腐植酸钠对煤泥浮选抑制规律的研究[J]. 中国煤炭, 2016, 42(2):83-87.
- WANG Z C, DONG X S. Research on the inhibition law of sodium humate on coal slurry flotation[J]. China Coal, 2016, 42(2):83-87.
- [8] 黄良仙, 韩星星, 马展, 等. 甘肃某地褐煤中腐植酸的提取工艺研究[J]. 陕西科技大学学报 (自然科学版), 2019, 37(6):105-110.
- HUANG L X, HAN X X, MA Z, et al. Research on the extraction process of humic acid from lignite in Gansu[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019, 37(6):105-110.
- [9] 安泉, 屈进州, 周安宁, 等. 低阶煤煤泥的淀粉抑制反浮选降灰实验研究[J]. 选煤技术, 2019(6):24-27+33.
- AN Q, QU J Z, ZHOU A N, et al. Experimental study on ash reduction by starch inhibited reverse flotation of low rank coal slurry[J]. Coal Selection Technology, 2019(6):24-27+33.
- [10] 阳虹, 李永生, 范云场, 等. 风化煤中腐植酸的提取及其光谱学研究[J]. 煤炭转化, 2013, 36(2):87-91.
- YANG H, LI Y S, FAN Y C, et al. Extraction of humic acid from weathered coal and its spectroscopic study[J]. Coal Conversion, 2013, 36(2):87-91.

(下转第 183 页)

Flotation of Pyrolysis Carbon Black from Waste Tires

Li Tao¹, Wang Shuai², Chen Wangyang¹, Jiang Haidi¹, Fu Yuanpeng¹

(1.School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China; 2.Advanced Analysis & Computation Center, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. The flotation method is applied to reduce ash content and purify pyrolysis carbon black from waste tires in this study. The effect of different operating factors on carbon black flotation was explored, and the phase and morphology of different flotation products were measured by various characterization methods. Results show that 62.32% yield of clean carbon black and 17.29% ash content for flotation concentrate were obtained, and 37.68% yield of flotation tailing and 23.32% ash content were obtained as well under the optimal flotation conditions were of 20 g/L of concentration, 500 g/t of collector, 1500 g/t of foaming agent, 9 min of froth skimming time and 0.25 m³/h of aeration amount, and the removal rate of quartz is 75.49% and the removal rate of calcium carbonate is 66.23%. Minerals including quartz and calcite were effectively removed by flotation, The amount of aeration had more significant impact on the test. This study indicates that flotation can be well used for reducing ash content of pyrolysis carbon black from waste tires which is proved to be an effective ash reduction pretreatment method.

Keywords: Mineral processing engineering; Waste tires; Pyrolysis carbon black; Flotation; Ash reduction and purification

////////////////////////////////////
(上接第 158 页)

Effect of Pretreatment Methods on the Yield of Humic Acid in Oxidized Coal

Si Jinfeng¹, Li Xingming²

(1.School of Metallurgy and Automotive Engineering, Shandong Vocational College of Industry, Zibo, Shandong, China; 2.Shanxi Lu'an Coal-Based Clean Energy Co., Ltd., Changzhi, Shanxi, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. During the mining and storage process of coal resources, a large amount of oxidized coal is formed, resulting in waste of coal resources and environmental pollution. Extracting humic acid from oxidized coal can achieve the goal of high-value utilization of oxidized coal resources. In order to further improve the content and utilization efficiency of humic acid in oxidized coal, this article uses three methods: H₂O₂ oxidation, concentrated H₂SO₄ oxidation, and reverse flotation to pretreat oxidized coal samples. The influence of these methods on the content of humic acid in oxidized coal was investigated, and the changes in oxygen-containing functional groups were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The experimental results show that both oxidation and reverse flotation can improve the utilization efficiency of humic acid. After using H₂O₂ oxidation, the humic acid content in coal samples increases from 21.58% to 43.62%; After oxidation with concentrated H₂SO₄, the content of humic acid reached 48.51%, and the extraction rate of humic acid reached 81.08%. Extracting humic acid through reverse flotation treatment can remove some minerals, and humic acid is enriched in sediment. The extraction rate of humic acid is also improved. After oxidation treatment, the extracted humic acid has an increase in oxygen-containing groups and enhanced hydrophilicity.

Keywords: Mineral processing engineering; Oxidized coal; Humic acid; Extraction rate; Oxidation; Flotation