

起泡剂性能及其对煤泥浮选的影响研究

黄波,赵丽霞,李霞,范宏欢

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要:为提高煤泥浮选效果,利用充气法和 TRACKE 界面张力仪研究了仲辛醇和 GF 油的起泡能力及泡沫稳定性,分析柴油对起泡剂起泡能力和泡沫稳定性的影响,并采用 2 种捕收剂对山西煤样进行煤泥浮选试验研究。结果表明:起泡剂质量分数相同时,GF 油的起泡能力要高于仲辛醇,GF 油的界面张力比仲辛醇低,但界面张力曲线的斜率比仲辛醇大,因此,GF 油的泡沫稳定性大于仲辛醇。起泡剂质量分数相同时,GF 油产生泡沫的半衰期要高于仲辛醇,说明其泡沫稳定性要好于仲辛醇。在仲辛醇和 GF 油中加入柴油后,溶液界面张力下降明显,泡沫半衰期增加,提高了起泡剂的起泡能力和泡沫稳定性。煤泥浮选试验表明,起泡剂用量相近时,GF 油作起泡剂的煤泥浮选精煤产率和精煤灰分均高于仲辛醇。

关键词:起泡剂;起泡能力;界面张力;泡沫稳定性;浮选

中图分类号:TD94 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)01-0011-04

Properties of frother and its influence on coal slime flotation

HUANG Bo, ZHAO Lixia, LI Xia, FAN Honghuan

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

Abstract: In order to improve coal slime flotation efficiency, the foaming property and foam stability of sec-octyl alcohol and GF flotation agent were investigated using aeration method and interface tensiometer. The influence of diesel oil on foaming properties and foam stability was researched. The two collectors were used to separate Shanxi coal samples. The results showed that, when the mass fraction were the same, the foaming property and slope of interfacial tension curve of GF flotation agent was higher than that of sec-octyl alcohol, while the interfacial tension of GF flotation agent was lower than that of sec-octyl alcohol. So the foam stability of GF flotation agent was better than that of sec-octyl alcohol. The addition of diesel oil to sec-octyl alcohol and GF flotation agent reduced the interfacial tension and improved foam half-life period, foaming property and foam stability. The results of coal slime flotation experiments showed that, when the dosage of frother was similar, the GF flotation agent was able to significantly increase clean coal yield and clean coal ash.

Key words: frother; foaming property; interfacial tension; foam stability; flotation

0 引 言

浮选是重要的选煤方法。煤泥浮选过程必须添加适量捕收剂和起泡剂才能实现煤与矸石的有效分离。起泡剂促使空气在煤浆中弥散成小气泡,防止气泡兼并,并提高气泡在矿化和上浮过程中的稳定性,保证矿化气泡上浮后形成泡沫层刮出。煤泥浮

选过程中,起泡剂的起泡性能和泡沫稳定性能对浮选产品数质量影响显著。国内外学者对浮选捕收剂研究较多,对起泡剂的研究主要集中在起泡剂基因及起泡剂作用机理方面^[1-8]。徐振洪等^[9]、张珂等^[10]、王莉娟等^[11]研究了起泡剂的起泡性能和泡沫稳定性的测试及评价方法,吴文祥等^[12]、唐金库^[13]研究了泡沫稳定性的影响因素主要有起泡剂

收稿日期:2014-10-23;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.003

基金项目:中央高校基本科研业务费资助项目(2009QH07)

作者简介:黄波(1969—),男,重庆人,副教授,工学博士,从事矿物加工理论与工艺、浮选药剂及矿物加工过程模拟仿真的研究。E-mail: huangbo1969@126.com

引用格式:黄波,赵丽霞,李霞,等.起泡剂性能及其对煤泥浮选的影响研究[J].洁净煤技术,2015,21(1):11-14,5.

HUANG Bo, ZHAO Lixia, LI Xia, et al. Properties of frother and its influence on coal slime flotation[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 11-14, 5.

的表面张力、表面黏度、泡沫质量等。仲辛醇和 GF 油是煤泥浮选常用起泡剂,仲辛醇是蓖麻子制造癸二酸的工业副产品,其质量分数为 70%~80%,密度约为 0.81 g/cm^3 ,呈淡黄色。GF 油以丁醇、辛醇为原料经特殊工艺加工制得,主要成分为 2-乙基己醇,二甲基己醇,2-乙基丁酯,三丁基醚^[14]。笔者研究了这 2 种起泡剂的起泡能力和泡沫稳定性及其对煤泥浮选效果的影响,便于实际生产过程中通过优

化起泡剂用量控制其起泡能力和泡沫稳定性,提高浮选效果。

1 试验条件

1.1 试验煤样和药剂

煤泥浮选试验煤样来自山西某选煤厂,试验起泡剂采用范各庄选煤厂使用的 GF 油和市售仲辛醇。煤样工业分析和元素分析见表 1。

表 1 煤样工业分析和元素分析

工业分析/%				元素分析/%					$w(\text{C})/$	$w(\text{O})/$
M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}	$w(\text{C}_{\text{ad}})$	$w(\text{H}_{\text{ad}})$	$w(\text{N}_{\text{ad}})$	$w(\text{O}_{\text{ad}})$	$w(\text{S}_{1,\text{ad}})$	$w(\text{N})$	$w(\text{C})$
1.10	20.04	35.92	42.94	51.29	3.367	1.096	5.07	2.162	46.8	0.099

1.2 试验装置

采用充气法研究起泡剂的起泡性和稳定性,试验装置如图 1 所示。气体发生器产生的气体按一定流速通过带有玻璃砂芯的有机玻璃管,管内装有一定体积的含起泡剂的溶液。起泡剂在有机管溶液中产生气泡,测定泡沫的高度及泡沫持续的时间。泡沫高度代表起泡剂的起泡能力,半衰期代表泡沫的稳定性^[9-11]。测试时先将 40 mL 液体倒入圆筒中,打开气泵,利用空气流量计保持恒定的空气流量,记录泡沫高度 H ;然后关闭气流开关,记录泡沫高度衰减 1/2 高度时的时间,即半衰期 t 。

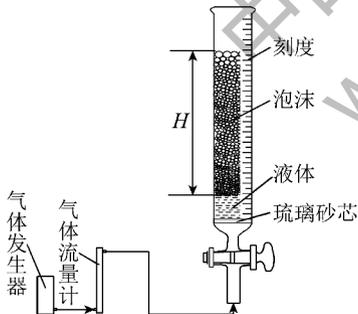


图 1 起泡剂性能测试装置示意

1.3 试验方法

1) 测试起泡剂的起泡能力和泡沫的稳定性。起泡剂溶液的界面张力和黏弹模量采用 TRACKER 分析仪测定。

2) 考察起泡剂对煤泥浮选效果的影响,煤泥浮选试验按照 GB/T 4757—2001《煤粉(泥)实验室单元浮选试验方法》进行,通过对比精煤产率、精煤灰分和浮选完善指标等研究起泡剂对煤泥浮选效果的影响。

2 起泡剂性能研究

2.1 起泡剂起泡能力分析

气体以流量 1.2 L/min 通过玻璃管,测定管内泡沫高度,计算泡沫体积,得到单位溶液产生的泡沫体积,即起泡剂的起泡能力,结果如图 2 所示。由图 2 可知,起泡剂质量分数小于 12×10^{-6} 时,仲辛醇的起泡能力几乎不变,约为 $1.56 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 。质量分数大于 12×10^{-6} 时,随起泡剂质量分数的增加,仲辛醇和 GF 油的起泡能力增大,仲辛醇起泡能力的曲线斜率要高于 GF 油,即仲辛醇起泡能力增加较快。起泡剂质量分数相同时,GF 油的起泡能力要高于仲辛醇。

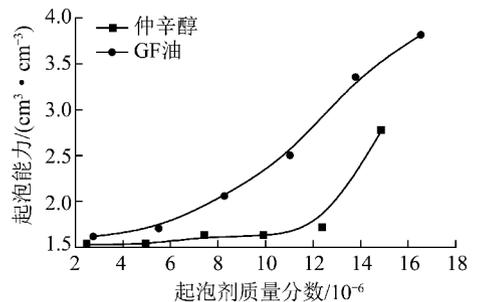
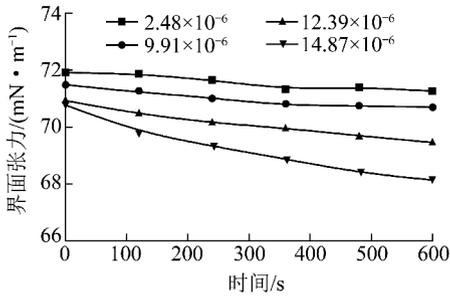


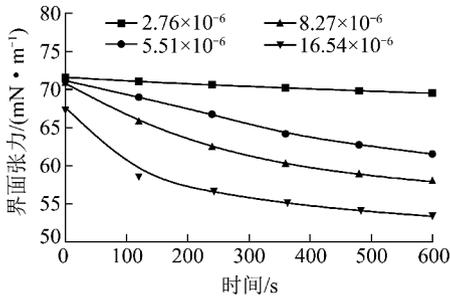
图 2 起泡剂质量分数与起泡能力的关系

仲辛醇和 GF 油界面张力测试结果如图 3 所示,起泡剂界面张力与质量分数的关系如图 4 所示。由图 3 可知,仲辛醇和 GF 油的界面张力与质量分数有关,质量分数越小,界面张力越大。

表面活性剂的起泡能力与表面活性剂的界面张力有关,起泡剂分子在气液界面的吸附服从吉布斯等温方程式^[15],即 $\Gamma = \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$ 。式中, Γ 、 C 、 σ 、 R 和 T



a) 仲辛醇



b) GF油

图3 仲辛醇和GF油界面张力测试结果

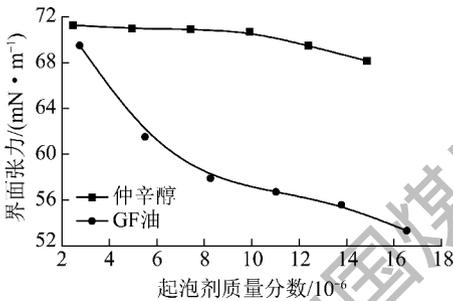


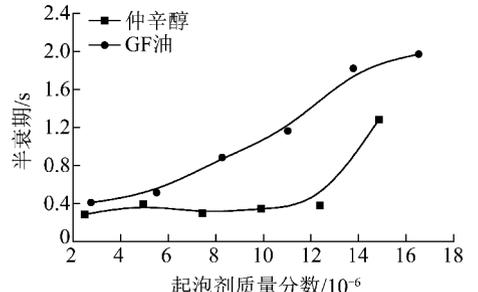
图4 起泡剂界面张力与质量分数的关系

分别为起泡剂在气液界面的吸附量、浓度和界面张力、气体常数和温度。一般 $|\text{d}\sigma/\text{d}C|$ 越大,形成的气泡不易破裂,泡沫抗变形能力强,起泡能力就越好。由图4可知,起泡剂质量分数相同时,GF油的界面张力比仲辛醇低,但界面张力曲线的斜率比仲辛醇大。即GF油的 $|\text{d}\sigma/\text{d}C|$ 比仲辛醇高,因此,GF油起泡能力和泡沫稳定性均大于仲辛醇。

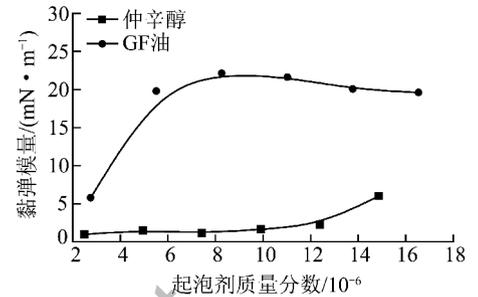
2.2 泡沫稳定性分析

泡沫稳定性可用泡沫的半衰期来表征,半衰期越大,泡沫的稳定性越好。通常,界面张力随着泡沫体积或表面积的变化而不同,一般由黏弹模量表示变化量。理论研究表明,表面活性剂生成泡沫的稳定性与表面活性剂在气液界面的黏弹模量有关,黏弹模量越大,泡沫稳定性越高,泡沫体系就越稳定。2种起泡剂在不同质量分数下的半衰期和黏弹模量如图5所示。

由图5a可知,仲辛醇质量分数小于 12×10^{-6} 时,



a) 半衰期



b) 黏弹模量

图5 泡沫稳定性、黏弹模量与质量分数的关系

其半衰期变化很小,约为0.33 s,质量分数大于 12×10^{-6} 时,其半衰期快速增大。说明仲辛醇质量分数较低时泡沫稳定性差,高浓度时泡沫稳定性好。GF油的半衰期随质量分数的增加而增大,即GF油的泡沫稳定性随质量分数的增加而变好。起泡剂质量分数相同时,GF油产生泡沫的半衰期要高于仲辛醇,说明其泡沫稳定性要好于仲辛醇。这是由于质量分数相同时,GF油的黏弹模量要大于仲辛醇。质量分数大于 12×10^{-6} 时,仲辛醇半衰期的增加幅度高于GF油。由图5b可知,仲辛醇质量分数小于 10×10^{-6} 时,其黏弹模量很小;质量分数大于 10×10^{-6} 时,其黏弹模量逐渐增大。GF油质量分数小于 10×10^{-6} 时,黏弹模量逐渐增大,质量分数大于 10×10^{-6} 时,黏弹模量变化不大。

2.3 捕收剂对起泡能力和泡沫稳定性的影响

煤泥浮选的捕收剂(柴油或煤油)一般是非极性物质,起泡剂是异极性表面活性剂。在浮选过程中,捕收剂和起泡剂会产生共吸附。柴油对仲辛醇和GF油起泡能力的影响如图6所示。

由图6可知,柴油对不同起泡剂起泡能力的影响程度不同。当仲辛醇质量分数小于 12×10^{-6} 时,柴油质量分数越高,溶液起泡能力越强;当仲辛醇质量分数大于 12×10^{-6} 时,起泡能力基本不随柴油质量分数的增加而增大。当GF油质量分数小于 8×10^{-6} 时,柴油对起泡剂起泡能力影响不大。当GF油

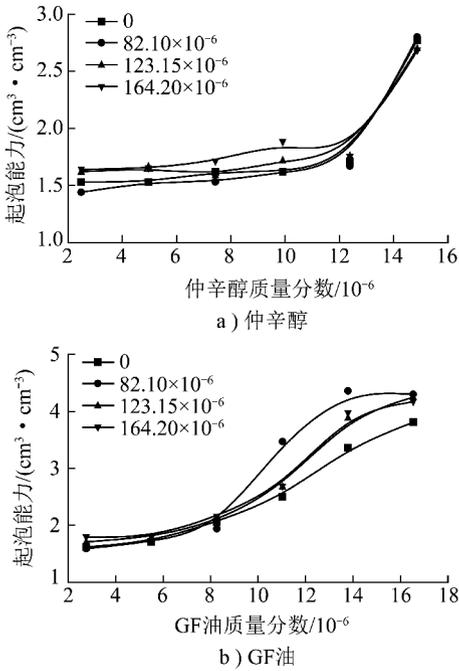


图 6 柴油对起泡剂起泡能力的影响

质量分数大于 8×10^{-6} 时,加入柴油提高了 GF 油的起泡能力。柴油质量分数为 82.10×10^{-6} 时,随着 GF 油质量分数的增加,起泡能力增加明显。说明当 GF 油质量分数大于 8×10^{-6} 时,适量添加柴油可提高溶液的起泡能力。不同质量分数柴油的界面张力测试结果表明,在仲辛醇和 GF 油中加入柴油后,溶液界面张力下降明显,提高了起泡剂的起泡能力。

柴油对仲辛醇和 GF 油泡沫稳定性的影响如图

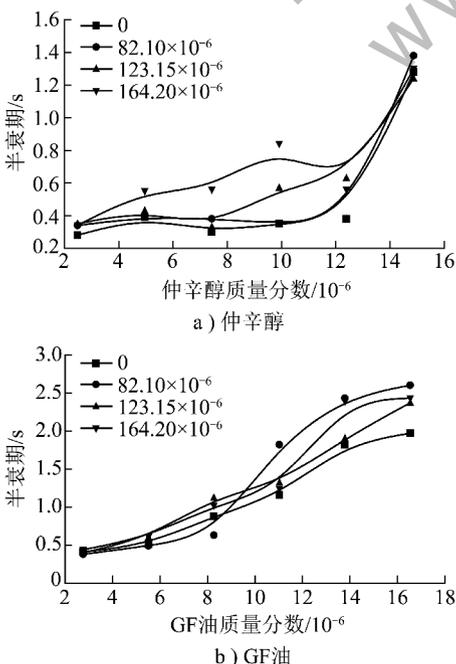


图 7 柴油对泡沫稳定性的影响

7 所示。由图 7 可知,添加柴油可增加泡沫的半衰期,即提高泡沫稳定性。当仲辛醇质量分数小于 12×10^{-6} 时,加入柴油可明显增加泡沫稳定性;当仲辛醇质量分数大于 12×10^{-6} 时,柴油对仲辛醇泡沫稳定性的影响不大。GF 油质量分数较低时,柴油对泡沫稳定性影响不显著。当 GF 油质量分数大于 10×10^{-6} 时,加入柴油可提高泡沫稳定性。柴油质量分数为 82.10×10^{-6} 时,泡沫半衰期最长,稳定性最好。

3 煤泥浮选试验

煤泥浮选试验所用捕收剂为柴油,煤浆质量浓度为 100 g/L ,起泡剂为仲辛醇和 GF 油。煤泥浮选条件及结果见表 2。

表 2 煤泥浮选条件及结果

种类	起泡剂用量/($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	精煤		浮选完善指标/%
		产率/%	灰分/%	
仲辛醇	24.78	73.71	23.21	42.06
	49.56	76.64	24.72	41.30
	74.34	79.79	24.44	40.69
	99.12	79.16	24.57	41.70
	123.90	80.18	25.46	40.16
	148.68	79.85	26.15	39.95
GF 油	27.57	74.17	23.92	42.40
	55.14	78.79	25.36	39.00
	82.71	80.38	26.00	38.75
	110.28	81.73	26.12	38.20
	137.85	82.92	26.86	36.37
	165.42	83.72	26.54	35.40

由表 2 可知,煤泥浮选精煤产率、灰分与起泡剂用量有一定相关性。精煤产率总体随起泡剂用量的增加而增加。起泡剂用量相近时,GF 油作起泡剂的煤泥浮选精煤产率和精煤灰分均高于仲辛醇。这是由于 GF 油起泡能力强,单位体积产生的泡沫多,且泡沫稳定,泡沫产品较多,精煤产率较高。GF 油的泡沫稳定性好于仲辛醇,在泡沫层中的二次富集作用比仲辛醇差,精煤灰分要高于仲辛醇。

4 结 论

1) 起泡剂质量分数相同时,仲辛醇的界面张力要高于 GF 油,但仲辛醇界面张力曲线的斜率比仲辛醇大,因此 GF 油的起泡性能要好于仲辛醇。起

(下转第 5 页)

表4 已投运、在建或列入国家规划的煤制油项目

序号	项目	产能/ (万 t · a ⁻¹)	投运时间
1	神华集团煤直接液化	108	2008年
2	伊泰集团煤间接液化	16	2008年
3	潞安集团煤间接液化	16	2008年
4	神华集团煤间接液化	18	2009年
5	晋煤集团甲醇制汽油	10	2010年
6	兖矿集团煤间接液化	100	
7	神华集团煤直接液化	300	
8	神华宁煤煤间接液化	400	
9	伊泰伊犁煤间接液化	540	
10	伊泰甘泉堡煤间接液化	200	
11	伊泰准格尔煤间接液化	200	
12	伊泰杭锦旗煤间接液化	120	
13	潞安集团煤间接液化	180	
14	渝富毕节煤间接液化	600	
15	延长石油合成气制油	15	

注:1 神华集团煤直接液化项目为一期工程第一步;7 神华集团煤直接液化项目为一期工程第二步,其中直接液化 2×100 万 t/a,间接液化 50 万 t/a,并将原 18 万 t/a 扩为 20 万 t/a;9 伊泰伊犁和 11 伊泰准格尔煤间接液化项目一期工程均为 100 万 t/a;14 渝富毕节煤间接液化项目一期工程 200 万 t/a;15 延长石油合成气制油项目为新技术示范

其次从原料煤资源、水资源、物流运输条件、环境承载能力、技术经济等多角度重新评估和科学决策新建煤化工项目的实施。最后国家要进一步加强

(上接第 14 页)

泡剂质量分数相同时,GF 油的黏弹模量要高于仲辛醇。因此,GF 油生成的泡沫半衰期要大于仲辛醇,即 GF 油的泡沫稳定性好于仲辛醇。捕收剂(柴油)可提高起泡剂的起泡能力,增强泡沫稳定性。

2) 煤泥浮选试验表明,起泡剂用量相近时,GF 油作起泡剂的煤泥浮选精煤产率和精煤灰分均高于仲辛醇。这是由于 GF 油起泡能力强,单位体积产生的泡沫多,且泡沫稳定,泡沫产品较多,精煤产率较高。由于 GF 油在泡沫层中的二次富集作用比仲辛醇差,精煤灰分要高于仲辛醇。

参考文献:

- [1] 吴大为.浮游选煤技术[M].徐州:中国矿业大学出版社,2004.
- [2] 谢广元.选矿学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2005:449-451.
- [3] 黄建平,卢毅屏,赵刚,等.浮选起泡剂及其研究新进展[J].金属矿山,2012(12):66-74.
- [4] 郑伟.我国浮选起泡剂的研究进展[J].有色金属,2004(1):37-40.

对我国现代煤化工行业发展和项目建设的统筹规划、合理布局、科学决策、政策引导,保证煤化工产业更加有序、健康地发展。

6 结 语

我国现代煤化工跨越发展了 20 a,在核心技术工程化和关键设备国产化以及大型商业化示范项目建设等方面取得了举世瞩目的成就。经过“九五”从实验室走向工程化起步,“十五”从实验室走向工程化取得一批核心技术中试研究成果,“十一五”从工程化走向产业化示范并有多个项目取得成功,“十二五”进行技术、经济、环保等全方位示范并建成一批大型商业化项目,现代煤化工行业雏形已基本形成^[3]。煤直接液化、间接液化制油以及煤制甲醇转烯烃等多项煤化工技术水平已位居世界领先地位,总体煤化工技术水平已进入世界先进行列。

参考文献:

- [1] 周溪华.我国现代煤化工技术发展路线探讨[J].中外能源,2008,13(3):25-34.
- [2] 李志坚.现代煤化工进展及发展关注重点[J].化学工业,2013,31(6):9-14.
- [3] 刘立麟.我国现代煤化工发展的影响因素分析[J].煤炭经济研究,2012,32(3):34-38.
- [5] 朱建光,朱一民.2009 年浮选药剂进展[J].有色金属,2010(3):48-56.
- [6] 李彦君,崔广文,王加强,等.煤泥浮选药剂现状与发展[C]//2010 年全国选煤学术交流会论文集.唐山:《选煤技术》编辑部,2010:154-156.
- [7] 崔广文,王京发,杨硕,等.细粒难浮煤泥浮选试验研究[J].洁净煤技术,2013,19(6):1-4.
- [8] 侯鹏辉.煤泥浮选起泡剂的优化试验[J].洁净煤技术,2012,18(4):13-15,29.
- [9] 徐振洪,朱建华,张荣曾.浮选起泡剂泡沫稳定性的评价方法研究[J].化工学报,1999,50(3):399-403.
- [10] 张珂,桂夏辉,丁起鹏,等.充气法测试起泡剂的起泡性能试验研究[C]//2009 中国选矿技术高峰论坛暨设备展示会论文集.北京:《中国矿业》杂志社,2009:94-99.
- [11] 王莉娟,张高勇,董金凤,等.泡沫性能的测定和评价方法进展[J].日用化学工业,2005,35(3):171-173.
- [12] 吴文祥,徐景亮,崔茂蕾.起泡剂发泡特性及其影响因素研究[J].西安石油大学学报,2008,23(3):72-75.
- [13] 唐金库.泡沫稳定性影响因素及性能评价技术综述[J].舰船防化,2008(4):1-8.
- [14] 黄波.煤泥浮选技术[M].北京:冶金工业出版社,2012.
- [15] 龚明光.泡沫浮选[M].北京:冶金工业出版社,2011.