

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.01.001

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):1-4,10.

废弃油脂制备煤泥捕收剂的研究

李琼,叶贵川,朱明,王高锋,张瑞杰,刘凯朋,付晓恒

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要:通过小筛分试验和可浮性试验,说明煤泥易泥化,细泥含量高,黏附、夹带严重,导致精煤灰分偏高;煤泥属难浮煤种。采用废弃油脂制备煤泥浮选捕收剂,并进行实验室浮选试验,同时分析药剂作用机理。煤泥浮选试验表明:在精煤灰分相近的条件下,生物柴油对煤泥的捕收性要低于柴油和煤油。当柴油、煤油与生物柴油分别以质量比1:9复合时,煤泥浮选效果较好,精煤产率分别比生物柴油提高10.52%和9.06%,浮选完善度分别提高5.32%和4.33%。GC-MS分析表明:制备的浮选捕收剂中含有不饱和结构—C=C—、含氧官能团

$\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{—C—} \end{matrix}$ 和疏水性较强的长链烷烃。生物柴油与非极性烃类油组合用作捕收剂时,主要存在共吸附和促进吸附两种吸附机理,提高了煤泥可浮性,促进药剂在煤浆中分散,增大药剂与煤粒表面的接触概率,降低药耗。

关键词:生物柴油;废弃油脂;捕收剂;煤泥;可浮性;吸附机理

中图分类号:TD943+.13

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2014)01-0001-04

Collector preparation with waste cooking oil

LI Qiong, YE Guichuan, ZHU Ming, WANG Gaofeng, ZHANG Ruijie, LIU Kaipeng, FU Xiaoheng

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

Abstract: Conduct sieve analysis and flotability experiment to investigate the experimental slime properties. The results show that the slime is easy to degrade and difficult to wash. Large fine slime lead to high ash of clean coal. Prepare the collector with waste cooking oil and analyse its mechanism of action, conduct laboratory slime flotation test. The results show that when the ash of clean coal is basically the same, the collecting effects of biodiesel is inferior to diesel and kerosene. When the blending ratio of diesel to biodiesel and kerosene to biodiesel is 1:9, the flotation effects is the best. Thanks to the compound oil, the clean coal yield increase by 10.52 percent and 9.06 percent, the flotation perfection increase by 5.32 percent and 4.33 percent. The results of GC-MS show that the collector contains vinyl, carbonyl and long-chain alkane which has strong hydrophobicity. The adsorption mechanism of biodiesel and nonpolar hydrocarbon oil is co-adsorption and adsorption promoting. The combination improves the flotability of slime and dispersion of agent in slurry, increases the contact probability of agent and coal particle surface, decreases the agent consumption.

Key words: biodiesel; waste cooking oil; collector; slime; flotability; adsorption mechanism

收稿日期:2013-10-24 责任编辑:白娅娜

作者简介:李琼(1988—),女,山西长治人,硕士研究生,从事矿物加工化学药剂方面的研究。E-mail:lq3626@163.com

0 引言

废弃食用油脂是人类在食用天然植物油和动物脂肪以及油脂深加工过程中产生的一系列失去食用价值的油脂废弃物,俗称地沟油、泔水油、泔水油等^[1]。目前,中国废弃食用油脂未得到合理利用,已成为环境污染物,并冲击食品安全。

煤泥浮选是通过在煤浆中添加浮选药剂调节煤泥表面性质,选择性地富集低灰煤泥,实现煤与矸石分离。浮选是煤泥分选最有效的方法^[2]。柴油、煤油是目前常用的煤泥浮选药剂,用量一般为1~3 kg/t^[3]。近年来,受传统煤泥捕收剂价格上涨和煤炭价格大幅下降影响,寻求替代煤油和柴油的煤泥捕收剂,降低药耗是选煤厂降低生产成本的关键方法之一。利用废弃油脂制备生物柴油作为煤泥浮选药剂,不仅能有效解决废弃油脂带来的社会、环境问题,还能降低选煤厂生产成本。

崔广文等^[4]用地沟油进行了普通浮选试验研究。杨建利等^[5]对地沟油进行了乳化浮选试验研究。本文利用生物柴油进行浮选试验,并对其进行理论研究。

1 煤泥捕收剂制备方法

酯交换法是目前广泛应用的生物柴油制备方法^[6-10]。在发达国家,利用豆油、花生油、棉籽油、葵花籽油、油菜籽油等生产生物柴油正形成产业^[11],其实质是将原料油中的甘油三酯在酸、碱、酶等催化剂作用下进行醇解反应转变为脂肪酸甲酯。脂肪酸甲酯一端为疏水结构的长链烃,一端为甲酯基团,疏水结构的长链烃是其作为煤泥捕收剂的前

提。煤泥捕收剂的制备过程参照该方法。

1.1 试验材料

试剂:废弃油脂(煎炸老油),甲醇(分析纯),NaOH(分析纯)。

设备:SZCL-2 恒温加热磁力搅拌器,气相色谱-质谱联用仪。

1.2 试验流程

煤泥捕收剂制备流程如图1所示。

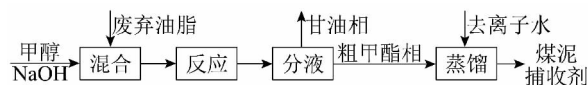


图1 煤泥捕收剂制备流程

1.3 试验方法

将一定量废弃油脂预处理后置入500 mL三口烧瓶中,在加热磁力搅拌器中加热至一定温度后,加入一定比例的甲醇与NaOH混合物。待反应结束后,倒入分液漏斗中冷却、分层,取上层油相进行蒸馏、洗涤直至中性,最后得到黄色澄清透明的产品,即为生物柴油。

2 煤样性质

2.1 小筛分试验

按照GB/T 477—2008《煤炭筛分试验方法》^[12]对煤样进行小筛分试验,结果见表1。由表1可知,随粒度的降低,煤泥灰分逐渐增加,说明煤中矸石易泥化。煤泥中-0.045 mm产率最高为47.61%,灰分为27.38%,说明细泥含量高,黏附、夹带严重,导致精煤灰分偏高。

表1 煤样小筛分试验结果

粒级/mm	产率/%	灰分/%	筛上累计		筛下累计	
			产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%
+0.300	1.44	9.77	1.44	9.77	100.00	19.95
0.300~0.125	15.80	10.21	17.24	10.17	98.56	20.10
0.125~0.074	20.69	13.24	37.93	11.85	82.76	21.98
0.074~0.045	14.46	16.72	52.39	13.19	62.07	24.90
-0.045	47.61	27.38	100.00	19.95	47.61	27.38
合计	100.00	19.95				

2.2 可浮性试验

为评定煤样可浮性等级,按照MT/T 259—1991《煤炭可浮性评定方法》^[13]对煤样进行浮选速度试

验。煤样可浮性曲线如图2所示。由图2可知,当精煤灰分为11%时,精煤产率为50.32%,可燃体回收率为55.92%,属难浮煤种。

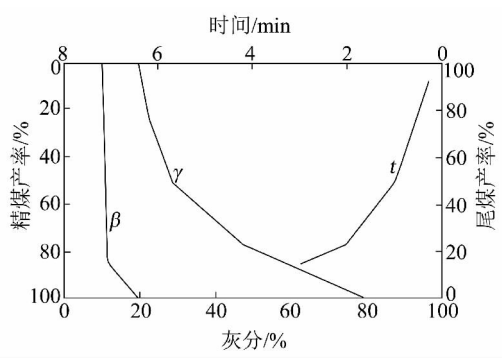


图2 煤样可浮性曲线
β—精煤产率-灰分; γ—尾煤产率-灰分;
t—浮选次数-精煤产率

3 结果分析

3.1 浮选试验

按照 GB/T 4757—2001《煤粉(泥)实验室单元浮选试验方法》^[14]进行浮选试验,采用 1.0 L 单槽浮选机,煤浆质量浓度为 100 g/L,浮选用捕收剂分别为柴油、煤油、生物柴油及三者的复合物,起泡剂为仲辛醇。

3.1.1 单一捕收剂

在保证精煤灰分相近的条件下,进行不同药剂浮选效果对比,结果见表 2。

表2 单一捕收剂浮选试验

捕收剂	捕收剂用量/ (g·t ⁻¹)	仲辛醇用量/ (g·t ⁻¹)	精煤		尾煤		浮选完善度/ %
			产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%	
柴油	1200	50	56.08	11.01	43.92	31.24	31.39
煤油	1000	50	52.17	11.05	47.83	29.47	29.07
生物柴油	600	50	41.59	11.07	58.41	26.60	23.13

由表 2 可知,生物柴油的浮选精煤产率分别比柴油、煤油低 14.49% 和 10.58%,浮选完善度分别比柴油、煤油低 8.26% 和 5.94%。因此,生物柴油的捕收性低于传统捕收剂,但生物柴油用量比柴油低 50%,比煤油低 40%。综上所述,生物柴油对煤泥具有一定的捕收性,且生物柴油药耗低于传统煤

泥捕收剂。

3.1.2 复合捕收剂

联合用药是提高浮选剂活性的新方法,应根据试验确定最佳配比^[15]。为探索改善生物柴油捕收性的方法,将生物柴油与传统捕收剂以不同比例复合后作为捕收剂进行浮选试验,结果见表 3、表 4。

表3 柴油与生物柴油复合浮选试验

ω(柴油):ω(生物柴油)	混合药剂用量/ (g·t ⁻¹)	仲辛醇用量/ (g·t ⁻¹)	精煤		尾煤		浮选完善度/ %
			产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%	
1:9	600	50	52.11	11.23	47.89	29.05	28.45
3:7	600	50	64.48	11.61	35.52	35.15	33.68
1:1	600	50	48.96	11.33	51.04	29.49	26.43
7:3	600	50	50.94	11.23	49.06	29.30	27.81

表4 煤油与生物柴油复合浮选试验

ω(煤油):ω(生物柴油)	混合药剂用量/ (g·t ⁻¹)	仲辛醇用量/ (g·t ⁻¹)	精煤		尾煤		浮选完善度/ %
			产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%	
1:9	600	50	50.65	11.29	49.35	29.02	27.46
3:7	600	50	54.55	11.42	45.45	31.05	29.14
1:1	600	50	51.68	11.42	48.32	29.14	27.60
7:3	600	50	58.94	11.77	41.06	32.55	30.19

由表 3 可知,当柴油与生物柴油复合后,药剂用量为 600 g/t。当 ω(柴油):ω(生物柴油) = 1:9 时,煤泥浮选效果较好,精煤产率与单独煤油浮选效果

相近,但复合药耗只是煤油药耗的 60%。与纯生物柴油相比,相同药耗下,精煤产率提高 10.52%,浮选精煤灰分升高 0.16%,浮选完善度提高 5.32%。

由表 4 可知,当煤油与生物柴油复合后,药剂用量为 600 g/t。当 $\omega(\text{煤油}):\omega(\text{生物柴油})=1:9$ 时,煤泥浮选效果较好。与纯生物柴油相比,在相同药耗下,浮选精煤产率提高 9.06%,精煤灰分升高 0.22%,浮选完善度提高 4.33%。

因此,生物柴油与柴油、煤油混合后作煤泥捕收剂,浮选捕收性得到较大改善,同时可大幅降低柴油、煤油用量。

3.2 理论分析

3.2.1 生物柴油组分分析

取少量生物柴油,用气相色谱-质谱联用仪检测脂肪酸甲酯(FAME),利用峰面积归一化法测定 FAME 含量,并结合文献解析各峰对应的质谱图,其总离子流色谱如图 3 所示。由图 3 可知,实验室制备的生物柴油含有 3 种物质。生物柴油的 FAME 成分见表 5。由表 5 可知,生物柴油中既含有不饱和

结构 —C=C— 和含氧官能团 —C(=O)— ,又含有疏水性较强的长链烷烃。生物柴油主要由亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯和 16-甲基十七烷酸甲酯混合组成,质量分数分别为 63.85%、23.26%、12.89%,其中亚油酸甲酯含量最高。

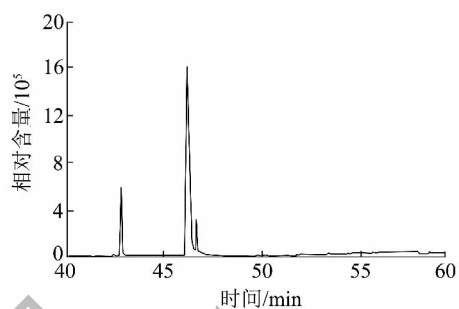


图 3 生物柴油总离子流色谱

表 5 生物柴油的 FAME 成分

名称	结构式	分子式	分子量	质量分数 / %
亚油酸甲酯		$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$	294	63.85
棕榈酸甲酯		$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270	23.26
16-甲基十七烷酸甲酯		$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284	12.89

3.2.2 生物柴油作用

生物柴油单独用作煤泥捕收剂时,对煤泥的捕收作用与非极性烃类油相近,二者对煤泥捕收性的差异主要是由其化学结构不同造成的。非极性烃类油(柴油、煤油)是由不同饱和烷烃、环烷烃和芳烃组成的混合物。生物柴油的主要成分是链状脂

肪酸甲酯($\text{C}_{17}\sim\text{C}_{19}$),其中含有 —C(=O)— 和 —C=C— ,整个分子电负性比饱和烃、环烷烃大,浮选过程中化学性质活泼,可与煤粒表面的活泼中心形成比较牢固的键,提高煤粒可浮性。但与柴油、煤油相比,生物柴油对煤泥的捕收性还有一定差距。生物柴油与非极性烃类油组合用作捕收剂时,煤泥捕收性大幅提高,两者主要存在以下两种吸附机理^[16]。

1) 共吸附机理:煤粒表面电荷分布不均匀,既

含有非极性部位又含有极性部位。当组合药剂进入煤浆时,非极性烃类油优先与煤粒表面的非极性部位发生吸附,生物柴油与煤粒的极性部位发生吸附,使原本亲水部位转变为疏水,从而提高整个煤粒可浮性。

2) 促进吸附机理:非极性烃类油在水中不易分散,在煤浆中只能以液滴形式存在,烃类油在较短时间内合并成大的油滴,增加药耗。同时煤粒表面形成厚油膜,当气泡矿化上浮时,在外力作用下煤粒会因黏附不牢而脱落,造成精煤产率下降。生物柴油中含有亲水基团,能够在油滴周围形成水化膜,防止油滴合并,使非极性烃类油更好地分散在水中,增大其与煤粒表面的接触概率,提高煤粒表面疏水性,降低药耗。

(下转第 10 页)

参考文献:

- [1] 朱申红, 朱复海. 煤粉湿法高梯度磁选脱硫、脱灰的试验研究[J]. 青岛理工大学学报, 2006, 27(3): 14-18.
- [2] 王东路, 李勇. 高梯度磁选脱硫试验研究[J]. 山东电力技术, 2004(3): 7-11.
- [3] 铁占续, 焦红光, 崔敬媛, 等. 微粉煤磁性及其对干法高梯度磁选影响的试验研究[J]. 河南理工大学学报: 自然科学版, 2009, 28(2): 230-233.
- [4] 徐世辉, 李延锋, 陈文刊, 等. 过热蒸汽下煤系黄铁矿磁性强化研究[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(6): 45-48.
- [5] 凌向阳, 王羽玲, 刘鹏, 等. 高硫煤粉永磁干法强磁选试验研究[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(1): 32-34.
- [6] 唐跃刚, 任德贻, 郑建中, 等. 煤中黄铁矿的磁性及其机理研究[J]. 科学通报, 1995, 40(16): 1483-1486.
- [7] 吴士彬, 张恒建, 张思靖. 干法煤粉磁选脱硫的试验研究[J]. 环境科学, 1989, 11(6): 25-28.
- [8] Kelland D R, Lai-Fook M, Maxwell E, et al. HGMS coal desulfurization with microwave magnetization enhancement [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1988, 24(6): 2434-2436.
- [9] Hise E C, Holman A S, Friedlaender F J. Development of high-gradient and open-gradient magnet separation of dry fine coal [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1981, 17(6): 3314-3316.
- [10] Fine H, Lowry M, Power L, et al. A proposed process for the desulfurization of finely divided coal by flash roasting and magnetic separation [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1976, 12(5): 523-527.
- [11] 张义顺, 史长亮, 马娇, 等. 煤粉磁选净化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [12] 焦红光, 丁连征, 陈清如. 细粒煤高梯度磁选脱硫技术的发展与思考 [J]. 中国矿业, 2007, 16(6): 79-81.
- [13] 杨刚. 基于浮选原理制备低灰煤的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18(1): 19-22.
- [14] 邢宝林, 谌伦建, 焦红光, 等. 煤粉磁选脱硫技术的研究现状及展望 [J]. 洁净煤技术, 2009, 15(1): 17-20.
- [15] 王灿, 李沙. 热处理对磁选脱除煤中有机硫影响的试验研究 [J]. 黑龙江科技信息, 2011(33): 17.

(上接第4页)

4 结 论

在精煤灰分相近的条件下, 生物柴油对煤泥的捕收性要低于柴油和煤油。当生物柴油与煤油、柴油分别以不同比例复合使用时, 复合药剂对煤泥的捕收性得到改善。柴油、煤油与生物柴油分别以质量比 1:9 复合时, 煤泥浮选效果较好, 柴油、煤油用量大幅下降, 精煤产率分别比生物柴油提高 10.52% 和 9.06%, 浮选完善度分别提高 5.32% 和 4.33%, 同时精煤灰分升高了 0.16% 和 0.22%, 说明与柴油、煤油相比, 复合药剂对煤泥的选择性还有待提高。

参考文献:

- [1] 姚志龙, 闵恩泽. 废弃食用油脂的危害与资源化利用 [J]. 天然气工业, 2010, 30(5): 123-128.
- [2] 丁立亲. 浮选的理论与实践 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1987.
- [3] 李亚萍, 沈丽娟, 陈建中, 等. 煤炭浮选药剂评述 [J]. 选煤技术, 2006(5): 83-88.
- [4] 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.
- [5] 杨建利, 杜美利, 黄婕, 等. 地沟油制备煤泥浮选捕收剂的研究 [J]. 中国煤炭, 2013, 39(6): 67-69, 82.

- [6] 陈文, 王存文, 张圣利. 碱催化酯交换法制备生物柴油的研究 [J]. 化学与生物工程, 2007, 24(1): 38-40.
- [7] 安文杰, 许德平, 王海京. 生物柴油化学制备方法 [J]. 粮食与油脂, 2005(7): 3-6.
- [8] 鞠庆华, 曾昌凤, 郭卫军, 等. 酯交换法制备生物柴油的研究进展 [J]. 化工进展, 2004, 23(10): 1053-1057.
- [9] 高荫榆, 谢何融, 陈文伟, 等. 废弃油脂制备生物柴油的新工艺研究 [J]. 可再生能源, 2007, 25(3): 47-49.
- [10] Abdurrahman S, Aylin B K, Yalcin T, et al. Comparison of the biodiesel quality produced from refined sunflower (*Helianthus annuus* L) oil and waste cooking oil [J]. Energy, Exploration & Exploitation, 2010, 28(6): 499-512.
- [11] 刘晓娟, 殷卫峰. 国内外生物质能开发利用的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14(4): 7-9.
- [12] GB/T 477—2008 煤炭筛分试验方法 [S].
- [13] MT/T 259—1991 煤炭可浮性评定方法 [S].
- [14] GB/T 4757—2001 煤粉(泥)实验室单元浮选试验方法 [S].
- [15] 解国辉. 煤泥浮选中用药合理性的探讨 [J]. 洁净煤技术, 2006, 12(1): 25-27.
- [16] 邓铭, 杨珺, 李国洲, 等. 浮选药剂联合使用及其在煤泥浮选中的应用研究 [J]. 洁净煤技术, 2007, 13(6): 22-24.