

# 新型煤泥浮选促进剂的制备及作用机理

黄波, 门东坡, 刘飞飞, 李志超, 张园

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:**介绍了棉籽油制备煤泥浮选促进剂的工艺, 并进行浮选试验研究和机理分析。煤泥浮选试验表明: 煤(柴)油中添加一定的促进剂可显著提高浮选精煤产率或大幅度降低捕收剂用量。FT-IR分析表明: 棉籽油促进剂中含有极性较强的含氧官能团(如  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \end{array}$ 、 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 、 $-\text{OH}$ )有利于促进煤(柴)油在煤浆中更好地分散, 增强煤粒与药剂的碰撞接触机会; 同时还含有疏水性较强的长链烷烃和芳香结构官能团, 有利于促进药剂在煤粒表面的吸附, 提高煤粒表面疏水性。

**关键词:** 棉籽油; 煤泥; 浮选; 促进剂

中图分类号: TD923<sup>+</sup>.13

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)02-0003-05

浮选是细粒煤回收的主要方法, 它是依靠煤与矸石表面性质的差异, 在气-固-液三相中进行分选。煤泥浮选过程通常需要加入非极性烃类油(如煤油、柴油)来提高煤粒表面疏水性。煤油和柴油多来自石油裂解产品, 随着油价上涨, 导致选煤成本上升, 降低了选煤经济效益。煤(柴)油不溶于水, 以细小的液滴分散于水中, 与煤粒发生接触碰撞并附着的概率较小, 同时还会聚集成大的油滴, 因此, 煤(柴)油用量较高。通过添加表面活性剂降低液-液界面张力, 促进煤(柴)油在煤浆中的分散, 增加油滴与煤粒表面接触的机会, 提高煤表面对煤(柴)油的吸附, 从而改善煤泥浮选效果, 降低煤(柴)油的用量<sup>[1-7]</sup>。

国内外对煤泥浮选促进剂研究较多, 主要集中

在选择不同的表面活性剂制备浮选促进剂, 这类促进剂成本较高, 选煤厂降油效果不明显<sup>[7]</sup>。研究发现, 棉籽油中含有大量的脂肪酸, 其中油酸和亚油酸含量最高<sup>[8-10]</sup>, 脂肪酸经过适当的化学反应后可制备具有较高活性的表面活性剂。因此, 用价格低廉的棉籽油按一定工艺条件生产煤泥浮选促进剂具有生产成本低、效率高的优点。

笔者研究了棉籽油制备煤泥浮选促进剂的工艺, 并利用 FT-IR 分析了促进剂的作用机理。

## 1 煤样性质

### 1.1 煤质分析

试验煤样采自马头和钱家营选煤厂的浮选入料, 煤样的工业分析和元素分析见表 1<sup>[7]</sup>。

表 1 煤样的元素分析和工业分析

%

煤样	元素分析					工业分析			
	$\omega(\text{C}_{\text{ad}})$	$\omega(\text{H}_{\text{ad}})$	$\omega(\text{O}_{\text{ad}})$	$\omega(\text{N}_{\text{ad}})$	$\omega(\text{S}_{\text{ad}})$	$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{ad}}$	$V_{\text{ad}}$	$\text{FC}_{\text{ad}}$
马头煤	68.40	3.966	25.246	1.731	0.654	0.72	20.14	20.01	58.74
钱家营煤	65.06	4.087	28.65	1.152	1.051	0.94	23.01	24.73	51.93

收稿日期: 2010-12-09

作者简介: 黄波(1969-)男, 重庆合川人, 副教授, 博士, 主要从事洁净技术研究与应用。

## 1.2 分布释放试验

分步释放试验用来确定在最佳工艺参数条件下

煤泥浮选获得的最佳结果。马头煤泥和钱家营煤泥的分布释放试验如图 1所示。

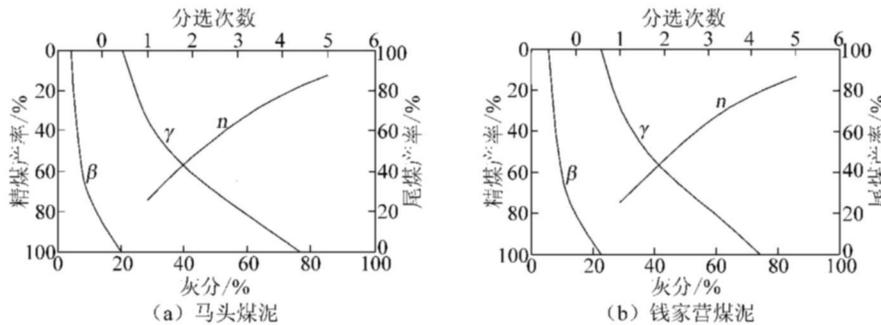


图 1 煤泥分布释放试验

$\beta$ —精煤产率—灰分;  $\gamma$ —尾煤产率—灰分;  $n$ —分选次数—精煤产率

由图 1 (a)可知: 马头煤泥浮选精煤灰分为 9% 时, 浮选精煤产率为 66.6%。精煤灰分小于 9% 时, 随着灰分增加, 累计精煤产率增加较快, 精煤灰分超过 9% 以后, 累计精煤产率增加缓慢。因此, 马头煤泥浮选精煤灰分控制在 9% 以内较为合理; 由图 1 (b)可知, 钱家营煤泥浮选精煤灰分为 12.5%, 精煤产率为 75.2%。精煤灰分小于 12.5% 时, 随着

灰分增加, 累计精煤产率增加较快, 之后精煤产率增加较缓慢, 钱家营煤泥浮选精煤灰分控制在 12.5% 以内较为合理。

## 1.3 可浮性试验

为考察煤泥样的可浮性, 对马头煤泥和钱家营煤泥进行煤泥浮选速度试验, 用来评定煤泥的可浮性等级, 结果如图 2 所示。

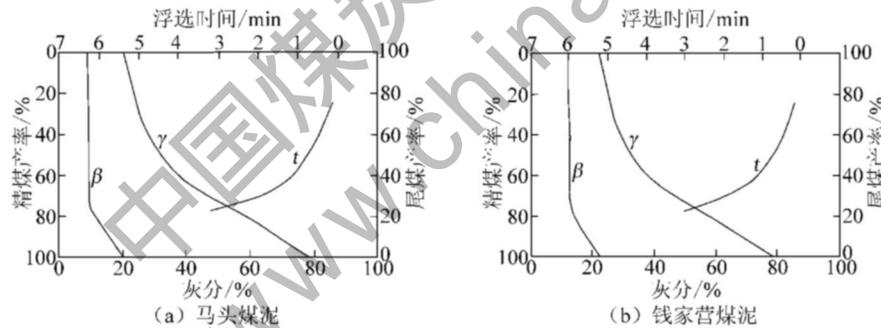


图 2 煤泥可浮性曲线

$\beta$ —精煤产率—灰分;  $\gamma$ —尾煤产率—灰分;  $t$ —浮选时间—精煤产率

由图 2 (a)可知, 马头煤泥浮选精煤灰分为 9% 时, 精煤产率为 65.02%, 可燃体回收率为 74.09%, 属中等可浮; 由图 2 (b)可知, 钱家营煤泥浮选精煤灰分为 12.5% 时, 精煤产率为 68.4%, 可燃体回收率为 78.03%, 也属中等可浮。

## 2 促进剂的制备试验

棉籽油中的脂肪酸甘油酯在催化剂的作用下与醇类物质发生酯交换反应和醇解反应, 生成高级脂肪酸醇酯<sup>[11-12]</sup>, 这类脂肪酸醇酯可显著降低液—液界面张力, 促进烃类油在水中的分散, 形成

微小油滴, 有利于降低浮选过程烃类油的消耗。

实验室采用 3 种不同类型的催化剂和 2 种醇类物质分别与棉籽油在不同的反应温度下进行化学反应, 经过 3 h 反应后, 容器中反应产物即为制备的促进剂, 将其与煤(柴)油混合并进行适当搅拌配制成浮选捕收剂, 实验条件见表 2 表 3<sup>[7]</sup>。

表 2 促进剂制备试验条件

反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	反应时间 / h	催化剂	反应醇	产物
190	3	A <sub>1</sub>	聚乙二醇	PA <sub>1</sub>
170	3	A <sub>2</sub>	聚乙二醇	PA <sub>2</sub>
170	3	A <sub>3</sub>	乙二醇	PA <sub>3</sub>

表 3 烃类油与促进剂配比

捕收剂	烃类油	促进剂	促进剂质量分数/%
CC <sub>1</sub>	柴油	PA <sub>1</sub>	40
CC <sub>2</sub>	煤油	PA <sub>2</sub>	25
CC <sub>3</sub>	煤油	PA <sub>3</sub>	20

### 3 煤泥浮选实验

为考察促进剂对煤泥浮选效果的影响,实验室进行了煤泥单元浮选试验。

#### 3.1 试验条件

煤浆质量浓度为 80 g/L,起泡剂为 GF油,用量为 58 g/t;捕收剂为煤油、柴油和配制的捕收剂。

#### 3.2 试验结果

煤泥浮选试验结果如图 3、图 4 所示。

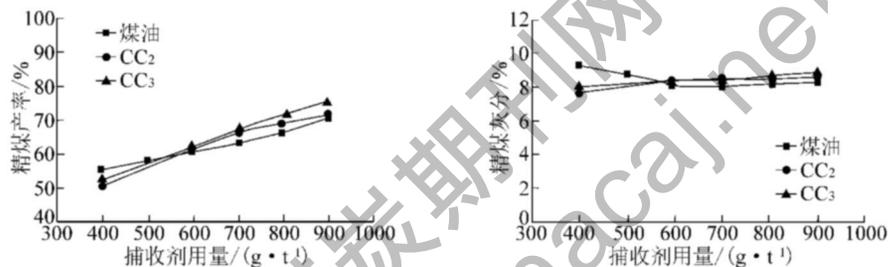


图 3 捕收剂用量对马头煤泥浮选效果的影响

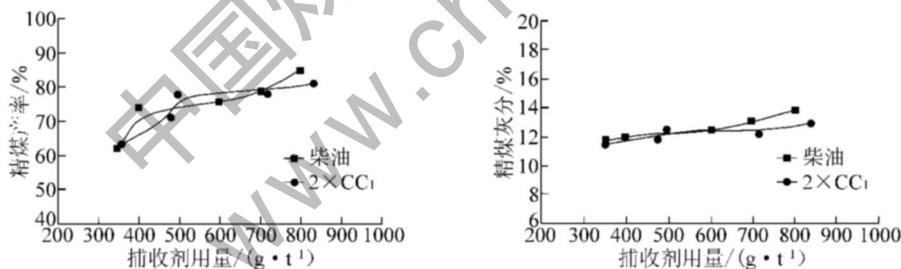


图 4 捕收剂用量对钱家营煤泥浮选效果的影响

### 4 FT-IR分析

棉籽油煤泥浮选促进剂官能团分析采用 Nicolet 公司生产的 Nexu 870 型傅立叶变换红外光谱仪。图 5 为促进剂的红外光谱图,表 4 为促进剂各特征吸收峰的归属。

由图 5、表 4 可知, 3462  $\text{cm}^{-1}$  和 1248  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰表明促进剂中存在芳香结构; 2924  $\text{cm}^{-1}$  和 2856  $\text{cm}^{-1}$  饱和烃亚甲基伸缩振动, 说明促进剂具有长链脂肪烃结构; 1739  $\text{cm}^{-1}$  处的 C=O 伸缩振动, 说明促进剂含有极性的羰基结构; 1248  $\text{cm}^{-1}$  和

由图 3、图 4 可知, 煤(柴)油中添加一定量的促进剂后, 2 种煤泥的浮选效果均有不同程度的改善。对于马头煤泥, 捕收剂用量为 700~900 g/t 时, 使用煤油作捕收剂, 精煤产率为 63%~71%, 对应的精煤灰分为 8.05%~8.27%; 煤油中添加不同用量促进剂后, 精煤产率达到 67%~75%, 精煤灰分略有增加, 达到 8.39%~8.83%。对于钱家营煤泥, 使用柴油作为捕收剂, 用量在 350~800 g/t 时, 精煤产率为 61.39%~84.86%, 对应的精煤灰分为 11.68%~13.83%; 柴油中添加 40% 促进剂后, 精煤产率为 63.19%~77.89%, 精煤灰分变化不大, 仍在 12% 左右, 但捕收剂用量只有 179~298 g/t, 减少约 50%。因此, 促进剂可增强煤(柴)油的捕收性能, 显著提高浮选精煤产率或大幅度降低捕收剂用量。

1112  $\text{cm}^{-1}$  处 C-O-C 伸缩振动, 说明促进剂具有

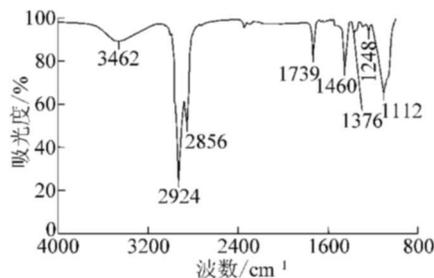


图 5 促进剂的红外光谱图

醚结构。FT-IR 分析表明: 促进剂中既含有极性较

强的含氧官能团 (如  $\begin{array}{c} | \\ \text{C} = \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{C} - , - \text{OH} \\ | \end{array}$ )

也含有疏水性较强的长链烷烃和芳香结构官能团<sup>[13]</sup>。

表 4 促进剂各特征吸峰的归属

峰位 / $\text{cm}^{-1}$	归属
3462	酚羟基 A <sup>+</sup> -OH 伸缩振动
2924	饱和烃 CH <sub>2</sub> 反对称伸缩振动
2856	饱和烃 CH <sub>2</sub> 对称伸缩振动
1739	饱和脂肪酸酯的羰基 (C=O) 伸缩振动
1460	CH <sub>2</sub> 不对称变角振动
1376	CH <sub>2</sub> 对称变角振动
1248	芳香醚 (C-O-C) 伸缩振动
1112	饱和脂肪醚 (C-O-C) 伸缩振动



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>代表不同碳链长度的脂肪烃, 反应生成物是含有不同碳链长度的脂肪酸醇酯和甘油的混合物。FT-IR分析表明, 反应生成物中既含有极性较强的含氧亲水官能团, 也含有疏水性较强的长链烷烃和芳香结构。作为促进剂添加到煤(柴)油中, 能够促使煤(柴)油以微细油滴的形式分散在煤浆中, 提高了煤(柴)油与煤粒接触机会, 从而增加了煤(柴)油的捕收性能, 即在相同的捕收剂用量下, 加入浮选促进剂可提高精煤产率。另一方面, 促进剂中极性的含氧官能团亲水, 又极易与煤表面局部亲水区域的含氧官能团发生作用, 使得促进剂的亲油疏水端指向水, 煤颗粒局部亲水部位变得疏水, 从而提高了煤粒整体的表面疏水性, 更有利于被气泡捕获, 提高了煤泥浮选效果<sup>[7]</sup>。

## 6 结 论

(1) 棉籽油中的脂肪酸在催化剂和醇类物质的作用下可发生酯交换反应和醇解反应, 生成高级脂肪酸醇酯, 这类物质具有良好的表面活性, 可作为煤泥浮选促进剂。

(2) 棉籽油煤泥浮选促进剂中既含有极性较强的

的含氧官能团 (如  $\begin{array}{c} | \\ \text{C} = \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{C} - , - \text{OH} \\ | \end{array}$ ),

## 5 理论分析

煤泥浮选是依靠煤与矸石表面性质的差异在相界面实现分离, 是一个相当复杂的过程。通常需要添加烃类油来提高煤粒表面的疏水性, 但由于烃类油不溶于水, 以液滴的形式分散于煤浆中, 油滴与煤粒发生接触机会相对较少, 造成一部分油滴随泡沫流失。表面活性剂可降低液-液界面张力, 使烃类油呈微细粒状存在于煤浆中, 提高油的利用率, 从而改善浮选效果。

棉籽油在催化剂的作用下与醇发生反应, 生成物是一个混合物, 反应式如下:

又含有疏水性较强的长链烷烃和芳香结构官能团。

(3) 棉籽油制备的浮选促进剂能显著改善煤(柴)油的捕收性能。对于马头煤泥, 煤油中加入促进剂后, 在捕收剂用量相近的条件下, 精煤产率可提高 4% 左右, 精煤灰分略有增加; 对于钱家营煤泥, 柴油中加入促进剂后, 精煤质量相近的条件下, 捕收剂用量是柴油用量的 50%。出现上述情况的根本原因是促进剂降低了油-水界面张力, 使煤浆中的油滴更为微细, 分散更好, 同时促进剂的极性官能团也提高了煤粒局部亲水部位的疏水性。

参考文献:

- [1] 陈奎, 宋璨鼻, 曹曦, 等. 废轮胎热解油的煤泥浮选试验 [J]. 洁净煤技术, 2010, 16(5): 23-26
- [2] 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
- [3] 黄波, 孙向林, 胡兆胜, 等. 新型煤泥浮选药剂在马头选煤厂的应用 [J]. 选煤技术, 2009(4): 58-60
- [4] 解维伟, 朱书全, 吴晓华, 等. ZFC型乳化浮选药剂在煤泥浮选中的应用 [J]. 洁净煤技术, 2007, 13(5): 10-12, 22
- [5] 徐博, 徐岩, 于刚. 煤泥浮选技术与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
- [6] 朱书全, 解维伟, 黄波, 等. 乳化浮选药剂在煤泥浮选中的应用 [J]. 选煤技术, 2007(4): 14-16

- [ 7 ] 黄波, 门东坡, 刘飞飞, 等. 棉籽油制备煤泥浮选促进剂的试验研究 [ J ]. 煤炭科学技术, 2010 38 ( 9 ): 125 - 128
- [ 8 ] 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 等. 棉籽油中脂肪酸的 GC-M 分析 [ J ]. 鞍山师范学院学报, 2004 6 ( 6 ): 48 - 49
- [ 9 ] 张根旺. 油脂化学 [ M ]. 北京: 中国财政经济出版社, 1999
- [ 10 ] 彭玉洁, 崔元臣. 新型季铵型阳离子棉籽油表面活性剂的合成及性能研究 [ J ]. 化工时刊, 2006 20 ( 10 ): 27 - 29
- [ 11 ] 章朝晖, 冯巧嫦. 高纯度单脂肪酸甘油酯的制备 [ J ]. 精细石油化工, 2001 ( 2 ): 18 - 22
- [ 12 ] 郭国英, 林西平, 巫淼鑫, 等. 棉籽油甲酯化联产生物柴油和甘油 [ J ]. 中国油脂, 2003 28 ( 4 ): 70 - 73
- [ 13 ] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2010

## Preparation and mechanism of new promoters for coal slurry flotation

HUANG Bo, MEN Dong-po, LU Fei-fei, LI Zhi-chao, ZHANG Yuan

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

**Abstract:** Introduce the technical process of preparing promoters for fine coal flotation from cotton seed oil, research the promoters properties according to preparation tests and reaction mechanism. The results show that a proper promoter dosage can improve cleaned coal yield and decrease collector dosage. FT-IR analysis prove that there are

strong polar oxygen functional groups such as  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  in promoters which is made of cotton seed oil. These groups can accelerate kerosene and diesel scatter in coal slurry, improve the interaction opportunity of coal particle and flotation agent. Meanwhile, the promoters also have strong hydrophobic long chain alkane and aromatic structure functional group which can promote the adherence of flotation agent to coal particle, thus hydrophobicity of coal particle surface has been improved.

**Key words:** cotton seed oil, coal slurry, flotation, promoter

(上接第 2 页)

## Low-carbon economy development trend and clean and effective utilization of coal

YANG Ming

(Coal Sales Center, China Shenhua Energy Co., Ltd., Beijing 100011, China)

**Abstract:** Coal is the main source of energy in China, clean and effective utilization of coal determines the development trend of low-carbon economy. Provide coal washing, synthetic natural gas (SNG) production from coal, coal-based co-production respectively serving as short term, mid-term, long-term developmental tasks.

**Key words:** coal, low-carbon economy, effective and clean utilization