

煤聚团分选过程影响因素和机理研究进展

董子龙, 杨巧文, 窦蒙, 赵建兵

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:近年来,基于超纯煤具有高的附加值和优异的性能,作为煤基材料取得广泛关注。为了获得优质的超纯煤,寻求一种经济环保的制备工艺。从超纯煤作为燃料、原料、煤基材料 3 个方面介绍了其潜在价值。制备超纯煤方法大体上可分为化学法和物理法。由于化学法在制备超纯煤过程中酸碱腐蚀设备,能耗高,并且对煤基结构造成破坏,所以采用经济又环保的选择性聚团法制备超纯煤具有重要意义。选择性聚团法对煤炭中灰分的脱除具有良好的效果,是物理法中制备超纯煤最具有应用前景的方法。精煤灰分和产率是限制该技术发展的关键问题,为了降低精煤灰分和提高产率,综述了选择性聚团在煤炭脱灰过程中的主要影响因素,分析了煤变质程度、粒径、浆液 pH 值、浆液浓度、搅拌强度和搅拌时间、电解质、分散剂、助剂、乳化油和桥联液等因素对灰分和产率的影响。主要总结了各因素变化对精煤灰分和产率的变化规律。其中煤变质程度、粒径、搅拌强度和桥联液对分选效果影响较大。结果表明,煤变质程度越高,超纯煤的灰分越低。粒径小有利于矿物质与煤机质充分解离,葵花油和豆油为桥联液对高阶煤团聚有效,蓖麻油对低阶煤团聚表现出较强效果,尤其是高灰分煤。向桥联液中加入助剂(甲醇和月桂醇),团聚体减少,灰分降低。讨论了煤聚团过程的作用热力学机理和动力学模型。

关键词:选择性聚团;超纯煤;脱灰;油团聚;浮选

中图分类号:TD94

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)04-0040-08

Research advance on influencing factors and mechanisms of coal selective agglomeration separation process

DONG Zilong, YANG Qiaowen, DOU Meng, ZHAO Jianbing

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

Abstract: In recent years, based on the high added value and excellent performance of Ultra Clean Coal, it has been widely concerned as a coal-based material. In order to obtain high-quality Ultra Clean Coal, a kind of economic and environmental protection preparation technology was studied. The potential value of Ultra Clean Coal as fuel, raw material and coal based material was introduced. The preparation methods of Ultra Clean Coal can be divided into chemical method and physical method. Due to the acid-base corrosion equipment in the process of preparing Ultra Clean Coal by chemical method, the energy consumption is high, and the coal-based structure is damaged. Therefore, it is of great significance to adopt the economic and environmental protection selective agglomeration method to prepare Ultra Clean Coal. Selective agglomeration method has a good effect on ash removal from coal, and it is the most promising method to prepare Ultra Clean Coal by physical method. The ash content and yield of clean coal are the key problems limiting the development of this technology. In order to reduce the ash content and increase the yield of clean coal, the main influencing factors of selective agglomerations in coal deashing process were summarized. The effect of coal metamorphism degree, particle size, slurry pH value, slurry concentration, stirring intensity and stirring time, electrolyte, dispersant, additives, emulsified oil and bridging liquid on ash content and yield were analyzed. In this paper, the change rules of ash content and yield of clean coal were mainly summarized. Among them, coal metamorphism degree, particle size, stir-

收稿日期:2019-05-22;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19052202

基金项目:北京市科委科技计划资助项目(Z161100002616038)

作者简介:董子龙(1988—),男,黑龙江大庆人,博士研究生,主要研究方向为煤炭深度分选。E-mail: dongzilong1988@126.com。通讯作者:杨巧文,教授,博士生导师,主要从事煤炭深度脱灰脱硫、燃煤固硫、超净煤制备等方面的研究。E-mail: abcqw@sina.com

引用格式:董子龙,杨巧文,窦蒙,等.煤聚团分选过程影响因素和机理研究进展[J].洁净煤技术,2020,26(4):40-47.

DONG Zilong, YANG Qiaowen, DOU Meng, et al. Research advance on influencing factors and mechanisms of coal selective agglomeration separation process[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 40-47.



移动阅读

ring intensity and bridging liquid have great influence on separation effect. The results show that the higher the degree of coal metamorphism is, the lower the ash content of ultra pure coal is. Small particle size is conducive to the separation of minerals and coal organic matter. Sunflower oil and soybean oil as bridging fluid are effective for agglomeration of high rank coal, while castor oil has a strong effect on agglomeration of low rank coal, especially high ash coal. When additives (methanol and lauryl alcohol) are added to the bridging solution, the aggregates and ash content decrease. The thermodynamic mechanism and kinetic model of coal agglomeration were discussed.

Key words: selective agglomeration; ultra clean coal; demineralization; oil agglomeration; flotation

0 引言

近年来,随着环境保护力度加大,煤炭清洁、高效利用成为煤炭长期发展的目标,尤其是超纯煤的制备倍受关注。超纯煤附加值高,具有潜在的应用价值,目前超纯煤的应用主要有:①作为燃料,应用于燃气轮机联合循环(GTCC)发电系统,直接碳燃料电池,化学链燃烧;②作为化工原料,应用于气化、配煤炼焦,制备精细水煤浆燃料在内燃机中应用;③作为煤基材料,生产阳极焦炭、双电层电容器电极材料、制备活性炭、制备炭素材料。超纯煤产品污染物排放量少,既可降低煤炭高排放污染,又可提高煤炭利用价值。另外,煤炭来源广泛和价格低廉可降低其他行业原料的经济成本,因此超纯煤的制备和应用得到广泛研究^[1-3]。但其部分灰分难以充分燃烧,使机体内部磨损、结渣、污垢和腐蚀,造成热损失导致热效率降低。近年一些研究者将脱灰作为关注点,采用不同方法脱除难以燃烧的矿物质,以生产超纯煤。

超纯煤是一种高附加值煤基材料,来源广泛,作为燃料和煤基材料均显示出优异的性能。作为燃料,超纯煤在特殊工艺条件下,转化后的碳氧化合物、氮氧化合物可达到零排放,是绿色清洁燃料,对减少大气污染具有现实意义。超纯煤制备过程中高效分选深度净化,能有效脱除煤中有害有毒物质,超纯煤清洁转化可实现煤炭资源清洁利用,将是未来世界能源结构调整和保证经济高速发展必备之路。我国低碳经济以低能耗、低污染、低排放为基础,实质是能源高效利用、清洁能源开发、追求绿色GDP、煤炭能源的低碳发展之路。未来煤基材料需求量大、环境生态高品质要求决定了发展超纯煤势在必行。

超纯煤(ultra clean coal, UCC)是通过物理或化学方法加工后,无机质含量极少,灰分在0.1%~1%的洁净煤。无灰煤(ash free coal or hyper coal, AFC/HPC)是具有无灰、无水、软化点低、流动性高、灰分小于0.1%的清洁燃料和高附加值的煤基固体材料。超纯煤制备方法包括物理方法、酸碱法和溶剂萃取

法^[4]。物理方法大部分脱除煤表面附着的矿物质,几乎不会对原煤有机质结构造成破坏;酸碱法可进一步对嵌在有机质内部复杂的矿物质进行脱除,会对煤造成不同程度的破坏;溶剂萃取法使煤中有机质溶解,改变煤中的有机结构。物理方法主要针对灰分较高的煤,可初步降低煤基外部附着的矿物含量,煤基内部矿物质须依靠酸碱法脱除,可进一步降低灰分,2种方法结合可达到双重效果。

1 选择性聚团法原理

选择性聚团法是由中国矿业大学(北京)开发的一种深度脱灰方法,可获得超纯煤^[5]。其原理是将油作为桥联液,有选择性的联结疏水煤粒,形成大的团聚体与亲水的矿物质分离^[6],如图1所示。由于不同组分的表面性质不同,本质上主要是煤颗粒在水性悬浮液中的油团聚,有机颗粒比大部分无机颗粒更易团聚,有机组分比无机组分更具有疏水性和亲油性。因此,少量油被引入煤颗粒的搅拌悬浮液中时,疏水性较强的颗粒被油包覆并黏在一起形成团块,而亲水性颗粒不受影响。通过简单的筛选操作或浮选和撇渣,团聚颗粒可从其他矿物质中分离出来。改进的选择性团聚工艺和特点见表1。

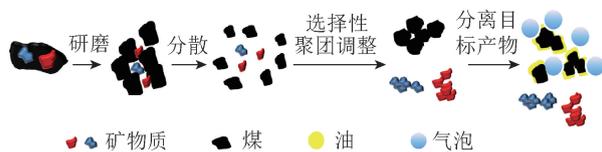


图1 选择性聚团原理

Fig.1 Principle of selective agglomeration

2 选择性聚团法影响因素

2.1 煤变质程度

从褐煤到无烟煤,随着煤变质程度的增加,煤的疏水性增强,易于团聚,这主要是由于煤表面存在含氧官能团,变质程度低的煤表面含氧官能团数量多,易形成氢键而亲水。另外,低阶煤孔隙多,内水高,亲水性强,团聚效果差,不易团聚。但烟煤表面含氧量较大,疏水性略有降低。团聚效果差的煤,需通过加入调整剂对煤表面亲水位点进行覆盖,提高煤表

表1 改进的团聚工艺及特点

Table 1 Characteristics of optimized oil agglomeration process

名称	主要参数和分选效果	特点	来源
选择性聚团法	少量油,原煤 2.1%,精煤灰分 0.83%,收率 81.49%	浮选法分离团聚体	文献[5] 文献[6]
超声-油团聚	油量 14.8%,原煤灰分 45.28%,精煤产率 35.04%,灰分 24.01%	超声代替搅拌	文献[7]
球磨机中油团聚	Szego 磨机湿磨煤灰分由 23%降至 16%	球磨机中团聚	文献[8]
空气协助油团聚	3%煤浆液,0.4%进风量,灰分 5.76%,回收率 42.6%	油团聚时通入空气有助于团聚,提高团聚体量	文献[9] 文献[6]
管中油团聚	—	油团聚在管中传输	文献[10]
球团化	<0.044 mm 加入 26%水、0.5%~1%木质素	颗粒含有少量木质素或无水状态下在空气中团聚	文献[11]
油浮选	—	用油替代空气浮选	文献[6]

面疏水性,促进煤团聚,实现矿物质分离。杨巧文等^[5]对无烟煤(焦作原煤泥、太西煤)、烟煤(陕西神木、河南平顶山)和焦煤(河北东庞、河北邢台)通过选择性聚团法制备超纯煤,结果表明,高阶煤比低阶煤易制备超纯煤,其中烟煤(陕西神木煤)和无烟煤(焦作煤、太西煤)的灰分可降至 1%以下。

2.2 粒径

在制备超纯煤过程中,首先需制备超细粉体,由于煤中无机质赋存状态影响煤灰分,无机质包括外部矿物质和嵌在煤内部的矿物质,前者可通过研磨浮选去除,后者通过深度研磨使煤达到超细粒度级,使煤与矿物质充分解离。研磨过程中在煤表面发生复杂的物理化学反应(包括表面活化、电化学现象、晶格转变等),使磨矿复杂化,出现逆磨现象,因此应适当控制研磨时间、添加剂用量、水煤比和温度等。

煤表面变化直接影响后续浮选,磨矿过程中会出现异相凝聚,使煤表面被矿物质覆盖。赵静等^[12]考察了搅拌磨、气流磨、胶体磨、球磨 4 种方式对超细煤解离度的影响,采用数点计算对煤样中的无机质赋存状态进行定量统计计算,结果表明,4 种研磨方式的有机质解离度均大于 96%,胶体磨和气流磨对煤中无机质的解离效果优于搅拌磨和球磨,但优势不明显。Lin 等^[13]研究了研磨时间对浮选煤灰分的影响,表明研磨时间以 35 min 为分界点,随着研磨时间延长,煤粒度逐渐减小,研磨后的粒度比原粒度更易团聚,且团聚体更加紧密,主要原因是粒度减小后能够补充到颗粒间的空隙。随着研磨时间延长,灰分先降后增,一方面,由于粒度减小后煤的表面能和矿浆黏度均增加,导致煤粒由松散的絮团变为紧密的团聚体;另一方面,延长研磨时间会导致煤表面氧化,增强了煤的亲水性,在团聚过程中煤对矿

物质产生夹带作用,导致灰分增加^[14]。杨巧文等^[6]研究表明,随着颗粒粒度减小,油耗增加,认为相同质量的颗粒,在研磨过程中煤粒数量增多,对油的吸附量增加。

煤的粒度在 75~200 μm 时,随着粒径减小,精煤灰分逐渐降低,但粒度过细会导致产率下降。研磨尺寸也会影响团聚体的直径和形态,研究表明,75 μm 细粒径形成的团聚体比 200 μm 粗粒形成的凝聚体更紧密^[14],大颗粒形成的毛细结构较少,团聚体的结合力较弱。因此,团聚体的强度与研磨粒径密切相关,粒径间接影响精煤的灰分^[15]。

2.3 浆液

2.3.1 浆液 pH 值

一般情况,产率越高,灰分越高;团聚体越大,产率越大。但在浆液制备过程中,pH 值对溶液影响较大,进而影响精煤产率、灰分和团聚体。pH 值除了影响煤和无机质之间的 Zeta 电位外,还能间接反映煤颗粒与油滴之间的排斥能。在团聚过程中溶液的 pH 值为中性时,煤与油之间的排斥力最小,煤表面形成油膜,此时团聚体最大,产率最高;低 pH 值溶液中,可燃体产率下降,这是由于煤表面亲水性增加和静电斥力增大^[15]的缘故;高 pH 值溶液中,静电力大于疏水力,煤和/或团聚体带负电荷,互相排斥导致团聚体减小,可燃体回收率降低。若煤与矿物质带相反电荷,两者之间表现出强引力,团聚体灰分增加,若两者表面带相同电荷,表现出强排斥力,团聚体灰分减小。酸碱环境下可增强煤的疏水性,从而增加团聚体的回收。碱性环境下脱灰率较高,pH 值由酸性到碱性转变过程中产生更多的负电荷,使煤的疏水性提高,灰分减少^[16]。

2.3.2 浆液浓度

矿浆浓度直接影响煤与油的碰撞和附着能力,

从而影响团聚效率,过高浓度和过低浓度均会影响煤与油的桥联作用。浓度过大,浆液黏度增加,油与煤的碰撞减少;浓度过低,团聚体数量少。随着矿浆浓度降低,团聚体数量减少,由于油与煤的间距增加导致油煤包覆体无法很好的形成^[17]。Cebeci等^[18]研究了矿浆浓度对团聚体粒度的影响,结果表明,随矿浆浓度和团聚时间的增加,颗粒中值粒径(d_{50})的团聚体增多。低浓度下,煤与油滴相互间隙增大,碰撞概率减少导致油煤包覆体减少;若利用浓度高的矿浆浮选,可很好地形成包覆结构,但会导致无机矿物质夹带,使灰分增加。

2.3.3 搅拌强度和搅拌时间

为了获得均一油包覆煤的团聚体,搅拌可使油滴更好地分散到煤表面形成油包覆煤结构。搅拌时间影响团聚体的形成。高剪切和湍流作用能够形成高混合速度,油与煤碰撞概率增加,在转速2 000~2 500 r/min下,随团聚时间延长,团聚体数量和产率增加。一些研究者认为,在某一特定范围内,团聚体回收率随着搅拌时间延长而增加,超过该范围则减小,在临界速度值时,可获得最大的团聚体。超过临界值,团聚体回收率减少,因为剪切分散力增加,团聚体与容器的碰撞导致聚团体破碎^[19]。Sahinoglu等^[20]发现,超过临界搅拌速度时,精煤灰分未减少,甚至比不充分搅拌或低速搅拌时更高。搅拌速度小于临界值时,随着搅拌速度增加,灰分急剧减少,超过临界值时有增加的趋势。大油滴夹带了泥和杂质进入煤团聚体中,使灰分升高。随着时间延长,团聚体越来越紧密,产率增大且脱灰率减小,无机质会夹带到团聚体中,使灰分升高。搅拌转速降低且延长搅拌时间的情况下,团聚体尺寸增大,灰分增加,硫铁矿减少。但高速长时间搅拌会使团聚体破碎,导致收率降低、硫铁矿增加。Netten等^[21]认为,搅拌时间影响团聚体平均半径,35 s可获得平均直径为128 μm 的团聚体,最大直径可达427 μm ;40 s后随搅拌时间延长团聚体减小,70 s后团聚体平均粒径为300 μm ,这主要是由于时间延长,团聚体很难维持完整导致破乳。因此应选择合适的搅拌强度和搅拌时间以控制灰分。

2.3.4 添加剂

添加剂(包括表面活性剂、乳化剂、分散剂、电解质等)可增强煤浮选性能,影响煤疏水性能、产率和脱灰率,还可改变煤表面性质以及无机矿物质的电荷,增强亲水性能。

1) 电解质

向矿浆中加入电解质能够影响团聚体的形成,

这是因为加入电解质使煤颗粒的油膜包覆层变薄,使团聚体失稳。对于疏水性较强的煤,通过添加正电解质增强负电荷,双电层压缩克服煤与油滴之间的排斥力,从而增强团聚作用;对于疏水性较弱的煤,主要通过吸附氢离子来增强离子的影响。实际上,溶液中多价阳离子能够促进金属羟基化合物的形成,在中性pH值范围内,大多以金属羟基化合物存在;在高pH值溶液中,多以金属氢氧化物胶体形式存在。金属离子大多为来源于煤中无机质的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等,这是煤灰分的主要来源;而无机电解质通过改变煤与无机矿物质的表面性质,影响其静电力。Yang等^[22]以NaCl为添加剂,利用油团聚工艺回收煤,通过不断增大NaCl浓度提高煤产率;添加NaCl有助于煤脱灰,同时可减小油量的消耗。Fan等^[23]通过添加不同的盐作为电解质,利用油团聚脱除煤中硫铁矿,电解质效果依次为 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ 。其他盐类(FeCl_3 、 CaCl_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ZnSO_4 和 FeSO_4)作为电解质应用于油团聚工艺中。董子龙等^[24]采用无机高分子电解质聚合硫酸铁制备超纯煤,其效果优于硫酸铁,且聚合氯化铝效果也很好,成功降低了超纯煤的灰分,提高了产率,同时通过DLVO理论揭示了聚合氯化铝在制备超纯煤中的机理^[25]。

2) 分散剂

分散剂具有抑制和活化作用,如磷酸钠(Na_2HPO_4)被用来分散黏土颗粒,防止超细泥在洁净煤表面上形成“罩盖”,提高了桥联液覆盖面积。加入分散剂后,由于煤和黏土颗粒带负电荷,吸附磷酸盐阴离子,进一步增加了煤和黏土颗粒的负电荷。对于烟煤,以硅酸钠(Na_2SiO_3)为分散剂,临界浓度为400 g/t分选效果最佳,超过该值产率降低,团聚体灰分增加^[26]。Dong^[27]采用选择性聚团法以六偏磷酸钠作为分散剂获得优质的超纯煤。

3) 助剂

助剂有利用于增强桥联液强度,提高油滴在煤表面的延展性,降低了油水界面张力。在桥联液中加入少量酒精,可提高亲水性煤的团聚能力。甲醇作为助剂加入到桥联液中,随着甲醇浓度的增加,团聚体收率减少,但团聚体中灰分逐渐减少,在甲醇浓度特定范围内达到最低^[28]。Lin等^[13]在煤团聚中使用月桂醇作为助剂得到相似的结果。

4) 乳化油

乳化油由于热动力学不稳定而表面张力增加,为了获得稳定的乳状液,通常采用机械手段或添加表面活性剂。机械手段包括搅拌、混合、研磨和超

声,在高强度搅拌煤油时,能产生 $20\ \mu\text{m}$ 油滴;添加阴离子或阳离子表面活性剂后,液滴减小到 $1.5\sim 2.0\ \mu\text{m}$ ^[29]。超声波有助于溶液中大气泡形成空穴,破裂后产生高压梯度,形成低强度湍流液,可为新表面的形成提供额外能量,降低表面张力。超声乳化后的小油滴稳定,具有低能耗、快速团聚特点,可提高灰分脱除率。Sahinoglu 等^[30]采用超声乳化后,脱灰率从 50.38% 增至 56.89%。表面活性剂被油水表面吸附,提高了油在煤颗粒的接触面积,降低了油水表面张力。同时也可作为油滴提供电荷,油滴通过排斥力在油水溶液中达到稳定状态。向煤油中添加 5% 的 Dowell M-210 作为乳化剂,油水表面张力由 $50\ \text{N/m}$ 降到 $1\ \text{N/m}$ ^[23]。Sarikaya 等^[31]将阳离子脂肪烷基丙二胺作为乳化剂添加到捕收剂中,接触角(水测量)增加,虽然表面被过度氧化,但增强了煤的疏水性。

5) 桥联液

桥联液是油团聚的重要因素,其密度、黏度和官能团会影响团聚体粒度、团聚强度、团聚产率、团聚形貌和毛细结构等。高黏度的桥联液在充分搅拌的液体环境中,比静置状态的桥联能力更强。在煤团聚过程中,油是常用的桥联液。LabuschagneE 等^[32]选用 41 种液体,考察其在团聚过程中物理化学性质变化,得出煤的疏水性与油团聚性能呈正相关。轻油适合烟煤团聚,重油适合低煤阶团聚,对于烟煤,增加低黏度油浓度不利于聚团,适当黏度可增强分散对可燃体回收的促进作用,且油黏度影响灰分。Capes 等^[33]以轻油作为桥联液,对比烟煤和低阶煤的团聚过程,研究表明,烟煤发生团聚而低阶煤无法团聚,这是由于轻油密度低与低阶煤不发生有效碰撞。桥联液密度对可燃体回收也起关键作用,随桥联液密度的增加,可燃体回收率增加,灰分降低,柴油和煤油按 4:1 混合效果更好。

Hower 等^[34]对比了燃料油和戊烷用量对清洁煤产率的影响,若达到相同产率,每 500 mL 水中燃料油用量比戊烷节省 5 mL。重油中的极性亲水官能团(如氮、氧、硫等)促进了其在低阶煤亲水性表面上的吸附,形成团聚体。Chen 等^[35]研究表明,含有芳香族基团的油可提高烟煤团聚体回收率。苯环降低了油水表面张力,增强了疏水性,团聚体回收率增加,芳香性增加,灰分增加。含有脂肪烃的油可增加高灰分团聚体产率,是因为脂肪烃油滴仅黏附疏水颗粒。油滴中的极性碳氢化合物增强了其附着在高灰煤颗粒上的倾向,使高灰团聚体产率增加。此外,植物油被认为是有效的桥联液,尤其是用于细煤

粒,煤与植物油的脂肪酸之间存在氢键作用,增加了团聚体形成。植物油中含有的脂肪酯和醇,可增强油的乳化,提高了低灰分团聚体的回收率。Lin 研究表明^[13],在团聚过程中高脂肪酸的选择性顺序依次为:硬脂酸>棕榈酸>软油酸>油酸>亚麻酸;高脂肪酸的捕收强度为亚麻酸>油酸>软油酸>棕榈酸>硬脂酸。葵花油和豆油对高阶煤团聚有促进作用,原因是豆油与水体系的界面张力比其他植物油低;蓖麻油对低阶煤团聚表现出较强的作用,尤其是高灰分煤,一方面是由于蓖麻油具有高密度和高黏度特性,使低阶煤团聚回收率提高,另一方面是由于蓖麻油官能团的存在增强了化学吸附。

3 团聚机理

3.1 团聚热力学

油滴分散到固体悬浮液中,油滴选择性润湿和联结疏水颗粒形成团聚体,以油为桥联液使煤团聚的过程成为油团聚。团聚是桥联液与煤颗粒之间发生碰撞和吸附的过程,颗粒间键能维持团聚体的结构稳定性。由于煤表面复杂,既具有疏水又具有亲水位点,因此煤-油-水润湿、团聚机理和团聚体形成理论存在分歧。

固体颗粒在水中的润湿过程如图 2 所示, $\gamma_{13} = \gamma_{12} + \gamma_{23}\cos\theta$ (其中,1、2、3 分别代表固体,油,水; γ_{12} 、 γ_{13} 、 γ_{23} 分别为固油、固水、油水界面表面张力; θ 为测量桥联液的三相界面夹角)。若 $\theta < 90^\circ$, 表明固体疏水或油润湿, $\theta > 90^\circ$, 表明固体表面亲水或水润湿; $\theta = 90^\circ$, 油和水对固体表面亲和力相等,即呈中性。Jacques^[34]利用热力学解释桥联液对单个颗粒的桥联形式,如图 3 所示, $\theta < 90^\circ$ 时,形成热力学最稳定的桥。亲水性颗粒悬浮在有机油中也会发生亲水性粒子桥联。但由于煤中含有复杂的亲水性和疏水性位点,在油团聚过程中会将水夹带到团聚体中。

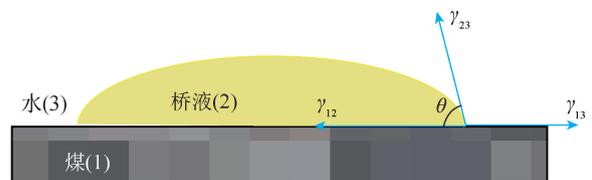


图 2 固体颗粒在水中的润湿过程

Fig.2 Wetting process of solid particles in water

固体颗粒完全被桥联液包覆后, $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 热力学稳定,随着桥联液增多,固体颗粒疏水性增强、浸湿性增加。图 4 为桥联液滴加团聚结构演化过程,可以看出,2 个固体颗粒与单个油滴作用, Capes 等^[33]提出,在滴加油滴时,油滴首先与个别煤颗粒



图3 桥联结构中的相分散

Fig.3 Phases distribution in the wetting and bridging configuration

接触,该过程无团聚体增长。在强烈搅拌条件下,团聚体分散成适当的油滴,在疏水煤颗粒上展开形成片状物,该阶段称为快速增长期,油开始包覆煤颗粒,形成悬摆结构。Laskowski 等^[36]解释了油在颗粒表面展开形成片层与热力学不同;Keller 和 Burry^[36]认为,煤表面包含的有机物、无机物和孔结构决定了与水呈不同的接触角,油在展开过程中会因为接触到水和煤表面形成的氢键而停止。在煤的疏水部分形成碳氢液桥,水会与煤亲水性矿物质接触;Good 等^[36]利用熟淀粉作为添加剂,癸烷作为桥联液,研究药剂对含有黄铁矿的 KENTUCKY 煤团聚体结构的影响,研究表明添加淀粉后接触角急剧减小,加入淀粉使黄铁矿更加亲水,促进了团聚体结构的形成,团聚过程中毛细力对维持团聚体完整性和保持一定的强度具有重要作用,团聚体之间的孔容积会影响毛细压力;同时提出液体结构发展分为悬摆结构、纤维结构和毛细结构。液体结构随桥联液和颗粒结合逐渐增加,液滴与颗粒的黏附过程:颗粒-水界面和油-水界面消失后,形成了新的颗粒-油界面,该过程伴随着能量变化。因此,团聚可描述为吉布斯热力学势变化引起的热力学过程,即自由焓 $\Delta_{G_{aggl}}$ 变化过程。

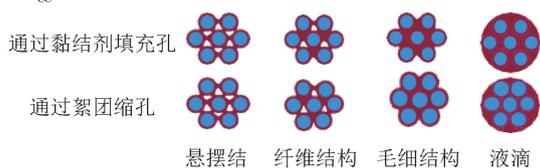


图4 桥联液滴加团聚结构演化过程

Fig.4 Evolution process of bridging droplet agglomeration structure

$$\Delta_{G_{aggl}} = \gamma_{so} - \gamma_{sw} - \gamma_{ow}, \quad (1)$$

其中, γ_{so} 为固体与油界面能; γ_{sw} 为固体与水界面能; γ_{ow} 为油与固体界面能。由于 γ_{sw} 和 γ_{ow} 值很难测量,根据杨氏方 $\gamma_{sw} = \gamma_{so} + \gamma_{ow} \cos \theta$, 联立后可得

$$\Delta_{G_{aggl}} = -\gamma_{ow}(\cos \theta + 1). \quad (2)$$

图5为式(2)中 θ 与 γ_{ow} 理想状态关系的自由能变化过程。

Mort 等^[37]计算了更加复杂的颗粒与油之间的自由能,即

$$\Delta_{G_{aggl}} = \gamma_{ow} [F(\psi, \theta) - \cos(1 - \cos \psi) - n^2], \quad (3)$$

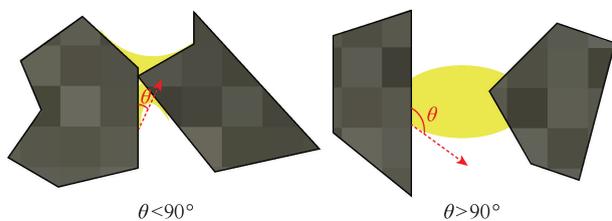


图5 油与颗粒的润湿过程

Fig.5 Wetting process of oil and particle

式中, $F(\psi, \theta)$ 为油桥面积函数; n 为油滴半径与颗粒半径比; ψ 为桥联液角尺寸。

3.2 团聚动力学

Ahmet 等^[38]总结了团聚的动力学方程,以土耳其低阶高灰分褐煤(BALKAYA 和 ASKALE)为研究对象,团聚速率符合一级动力学模型,其方程为

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A], \quad (4)$$

$$\ln[A] = kt + c, \quad (5)$$

其中, A 和 c 分别为团聚体收率和积分常数; k 为速率常数。Ahmet 计算了 BALKAYA 和 ASKALE 褐煤的速率常数分别为 3.38×10^{-4} 、 1.72×10^{-4} , 相关系数为 0.983 7 和 0.949 6。BALKAYA 褐煤的速率常数比(两端对齐)ASKALE 褐煤高出 2 倍以上,而 BALKAYA 褐煤样品中黄铁矿中硫的去除率略低于 ASKALE 褐煤。因此,可以认为快速团聚导致工艺的选择性变差,这也与煤基质的矿物成分分布有关。综上,控制团聚体的形成速率对于团聚过程非常重要,油聚团是褐煤较为方便的分选方法。

连续过程中的团块二阶动力学方程为

$$Y = 1 - \exp(-0.693X^m), \quad (6)$$

$$d(d_{50})/dt = k(d_{50\infty} - d_{50})^2, \quad (7)$$

式中, Y 为通过筛子直径的团块的累积重量分数; $X = (d - d_f)/(d_{50} - d_f)$, d_f 为进料的最大尺寸粒度或分选团聚体粒度; t 为团聚时间, min; d_{50} 为凝聚体的平均直径, mm, 允许 50% 的团块通过; m 为取决于原料煤大小和性质的常数; $d_{50\infty}$ 为经过一段时间的团聚体可达到的最大尺寸 d_{50} , mm; k 为二阶速率常数, $1/(\text{min} \cdot \text{mm})$ 。

式(7)积分后得

$$d_{50}/d_{50\infty} (d_{50\infty} - d_{50}) = kt, \quad (8)$$

$$t/d_{50} = t/k(d_{50\infty})^2 + t/d_{50\infty}. \quad (9)$$

t/d_{50} 与凝聚时间 t 的线性关系为

$$t/d_{50} = a + bt. \quad (10)$$

采用最小二乘法计算 k 和 d_{50} 值, 直线斜率 $b = 1/d_{50\infty}$, $a = 1/kd_{50\infty}$, 根据直线的斜率计算出 k 值。

4 结语与展望

1) 煤的变质程度与团聚形成密切相关,从褐煤到无烟煤,随着煤变质程度增加,煤疏水性增强,易发生煤团聚,但由于烟煤表面特殊结构,烟煤疏水性略有降低,无烟煤可作为制备超纯煤的原料。

2) 煤的粒度会影响油的用量和团聚、分选效果,粒度减小更易团聚,精煤灰分降低,但油的用量增加,粒度过细会导致回收率下降。

3) 浆液对团聚影响显著,pH值在中性环境下,脱灰率较高,团聚体最大,回收率最高,pH值过高或过低均会降低收率;浆液浓度是团聚体形成的重要因素,浓度过高或过低均会影响煤与油的桥联作用。低浓度下,油与煤的碰撞概率减少导致油煤包覆体减少,形成的凝聚体数量减少;高浓度使浆液黏度增加,可形成包覆结构,但会导致无机矿物质夹带,使灰分增加。随着搅拌速度的增加,灰分急剧减少,超过临界值后有增加趋势。大油滴夹带了泥和杂质进入煤团聚体中,灰分升高。随着时间延长,团聚体越发紧密,收率增大,脱灰率减小,无机质被夹带到团聚体中,灰分升高。

4) 葵花油和豆油对高阶煤团聚有效,原因是豆油与水体系的界面张力比其他植物油低。蓖麻油对低阶煤团聚表现出较强效果,尤其是高灰分煤。向桥联液中加入助剂(甲醇和月桂醇),团聚体减少,灰分降低。电解质可改变无机矿物质的电荷增强亲水性能,添加电解质 FeCl_3 、 CaCl_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ZnSO_4 和 FeSO_4 等可增强团聚。

5) 从热力学角度解释了桥联液对单个颗粒的桥联形式,当 $\theta < 90^\circ$ 时形成热力学最稳定的桥,动力学控制团聚体的形成速率对于团聚过程的有效性十分重要。

目前采用选择性聚团法制备超纯煤正处于实验室试验阶段,并已取得一定的成果,但实现工业化需要在研磨阶段降低能耗,磨煤设备的研制和市场需求是推动工业化的关键。

参考文献 (References):

[1] 朱川,白向飞,涂华,等.我国典型特低灰煤深度脱灰影响因素[J].洁净煤技术,2018,24(6):27-31.
ZHU Chuan, BAI Xiangfei, TU Hua, et al. Deep deashing influencing factors of typical ultra-low ash coal in China[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(6): 27-31.

[2] 邱介山,罗长齐.高性能煤基炭材料的研究现状与发展前景[J].化工进展,1995,14(4):15-22.
QIU Jieshan, LUO Changqi. Feasibility for developing ad-

vanced carbon materials from coals[J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 1995, 14(4): 15-22.

- [3] 谢翠平,杨建国,王羽玲.超纯煤制备意义及制备方法简介[J].洁净煤技术,2004,10(3):45-47.
XIE Cuiping, YANG Jianguo, WANG Yuling. Significance of ultra-pure coal preparation and brief introduction of preparation method [J]. Clean Coal Technology, 2004, 10(3): 45-47.
- [4] RAHMAN M, PUDASAINEE D, GUPTA R. Review on chemical upgrading of coal: Production processes, potential applications and recent developments [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 158: 35-56.
- [5] 杨巧文.选择性聚团深度脱灰工艺及应用研究[D].北京:中国矿业大学(北京),1998.
YANG Qiaowen. Study on technology and application of selective agglomeration deep deashing [J]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 1998.
- [6] DRZYMALA J. Mineral Processing, foundations of theory and practice of mineralurgy [M]. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2007.
- [7] DJEBDOVA S, STOEV S. Vibroacoustical selective agglomeration of coal slimes [J]. Powder Technology, 1984, 40(1): 187-194.
- [8] TRASS O, BAJOR O. Modified oil agglomeration process for coal beneficiation. Part I Mineral matter liberation by fine grinding with Szego mill [J]. Canadian J Chem. Eng, 1988, 66: 282-285.
- [9] WHELOCK T D, MILANA G, VETTOR A. The role of air in oil agglomeration of coal at a moderate shear rate [J]. Fuel, 1994, 73(7): 1103-1107.
- [10] BROWN N A, RIGBY G R, CALLCOTT T G. Coking behaviour of coals recovered from slurry pipelines using a selective agglomeration technique [J]. Fuel Processing Technology, 1980, 3(2): 101-114.
- [11] MEHROTRA V P, SASTRY K V S. Moisture requirements and role of ash and microporosity in pelletization of coal fines [J]. Powder Technology, 1986, 47(1): 51-59.
- [12] 赵静,付晓恒,王婕,等.响应面法优化超净煤制备中絮团的生成条件[J].煤炭科学技术,2016,44(2):174-179.
ZHAO Jing, FU Xiaoheng, WANG Jie, et al. Optimization of production conditions of flocculation in ultra clean coal preparation process by response surface method [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(2): 174-179.
- [13] LIN S, CHEN B, CHEN W, et al. Study on clean coal technology with oil agglomeration in Fujian province [C] // 2012 international symposium on safety science and technology. Nanjing: [s. n.], 2012.
- [14] SAHINOGLU E, AND T, USLU. Increasing coal quality by oil agglomeration after ultrasonic treatment [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 116: 332-338.
- [15] COLEMAN R D, SPARKS B D, MAJID, et al. Agglomeration flotation: Recovery of hydrophobic components from oil sands fine tailings [J]. Fuel, 1995, 74: 1156-1161.
- [16] KUMAR S, G. CHARY, M DASTIDAR. Optimization studies on coal-oil agglomeration using Taguchi (L16) experimental design [J]. Fuel, 2015, 141: 9-16.

- [17] CHARY G, M DASTIDAR. Optimization of experimental conditions for recovery of coking coal fines by oil agglomeration technique [J]. *Fuel*, 2010, 89: 2317–2322.
- [18] CEBECI Y. Investigation of kinetics of agglomerate growth in oil agglomeration process [J]. *Fuel*, 2003, 82: 1645–1651.
- [19] DUZYOL S. Investigation of oil agglomeration behaviour of Tuncbilek clean coal and separation of artificial mixture of coal-clay by oil agglomeration [J]. *Powder Technology*, 2015, 274: 1–4.
- [20] SAHINOGLU E, USLU T. Amenability of Muzret bituminous coal to oil agglomeration [J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49: 3684–3690.
- [21] VAN NETTEN K R, MORENO A, GALVIN K P. Fine particle beneficiation through selective agglomeration with an emulsion binder [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 15747–15754.
- [22] YANG G R, MARKUSZEWSKI, WHEELLOCK T. Oil agglomeration of coal in inorganic salt solutions [J]. *Coal Preparation*, 1988, 5: 133–146.
- [23] FAN C W, MARKUSZEWSKI R, WHEELLOCK T. Separation of coal/pyrite mixtures by agglomeration with heptane [J]. *Coal Science and Technology*, 1990, 16: 265–278.
- [24] 董子龙, 杨巧文, 赵建兵, 等. 聚合硫酸铁应用于选择性聚团法制备超纯煤 [J]. *矿业科学学报*, 2019, 4(5): 455–460.
DONG Zilong, YANG Qiaowen, ZHAO Jianbing, et al. Application of polyferric sulfate in the preparation of ultra clean coal by selective agglomeration [J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2019, 4(5): 455–460.
- [25] 董子龙, 杨巧文, 窦蒙, 等. 聚合氯化铝对选择性聚团法制备超纯煤的影响 [J]. *煤炭学报*, 2019, 44(7): 2245–2252.
DONG Zilong, YANG Qiaowen, DOU Meng, et al. Influence of polyaluminum chloride on the preparation of ultra clean coal by selective oil agglomeration [J]. *Journal of the China Coal Society*, 2018, 44(7): 2245–2252.
- [26] GENGE N. Coal recovery from bituminous coal by agglotoflotation with petroleum oils [J]. *Fuel*, 2006, 85: 1138–1142.
- [27] DONG Z L, DOU M, ZHAO B J, et al. Improving the yield of ultra clean coal by adding acetic acid and propionic acid in selective agglomeration [J]. *Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2020, 35: 1556–7036.
- [28] DUZYOL S, OZKAN A. Correlation of flocculation and agglomeration of dolomite with its wettability [J]. *Separation Science and Technology*, 2011, 46: 876–881.
- [29] LASKOWSKI J, YU Z. Fine coal particle aggregation in coal preparation plant circuits [C]. In *Proceedings of the 13th International Coal Preparation Congress*, 1998.
- [30] SAHINOGLU E, USLU T. Use of ultrasonic emulsification in oil agglomeration for coal cleaning [J]. *Fuel*, 2013, 113: 719–725.
- [31] SARIKAYA M, GÜLHAN ÖZBAYO LU. Flotation characteristics of oxidized coal [J]. *Fuel*, 1995, 74(2): 291–294.
- [32] LABUSCHAGNE B C J. Relationships between oil agglomeration and surface properties of coal; Effect of pH and oil composition [J]. *Coal Preparation*, 1986, 3(1): 1–13.
- [33] CAPES. Basic research in particle technology and some novel applications [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1976, 54: 3–12.
- [34] HOWER J C K, KUEHN W, PAREKH B K, et al. Maceral and micro-lithotype response to oil agglomeration for selected eastern Kentucky high volatile a bituminous coals [J]. *Fuel Processing Technology*, 1997, 50: 185–198.
- [35] CHEN B, LIN S, WU S, et al. Study on the cleaning of Peifeng coal with oil agglomeration [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, 18: 338–346.
- [36] LASKOWSKI J S. *Colloid Chemistry in mineral processing* [M]. Amsterdam; Elsevier Science Pub. Co., 1992.
- [37] MORT P R. Scale-up of binder agglomeration processes [J]. *Powder Technology*, 2005, 150(2): 86–103.
- [38] AHMET GÜRSES, KEMAL DOYMUŞ, ÇETİN DOĞAR, et al. Investigation of agglomeration rates of two Turkish lignites [J]. *Energy Conversion & Management*, 2003, 44(8): 1247–1257.