

一种新型生物捕收剂的制备、表征及性能研究

郭明明¹ 张继龙^{1 2 3} 易群² 袁美娟⁴

(1.太原理工大学矿业工程学院,山西 太原 030024;

2.太原理工大学矿业工程学院矿产资源综合利用研究所,山西 太原 030024;

3.太原纽普瑞科技有限公司,山西 太原 0300243;

4.太原理工大学化学化工学院,山西 太原 030024)

摘要: 为了增强浮选中煤表面的疏水性同时将废油脂“变废为宝”,采用废油脂与甲醇、乙醇催化反应,通过不同反应时间制备出系列生物捕收剂(Bio-flotation collector,简称BFC)。BFC样品中的主要组分由气质联用(GC-MS)分析、采用红外光谱(FT-IR)表征了BFC中有机官能团,同时BFC样品的组分含量由气相色谱检测,BFC的捕收效果采用屯兰2[#]煤的单元浮选试验考察。结果显示:BFC分子结构中主要含有甲酯、乙酯,而且还含羟基、酯基(其可形成氢键)、脂肪酸。在浮选试验中,BFC表现出了良好的捕收性能,其捕收选择性强,可使精煤灰分降到9.27%,而尾煤灰分高达76.37%。而且BFC具有耗量低的特点,在与煤油相同 E_c 的情况下,BFC用量低至0.75 kg/t,低于煤油31.8%。

关键词: 捕收剂;浮游选矿;废油脂;浮选原理;可燃体回收率;浮选完善指标

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2017.03.024

中图分类号:TD923 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)03-00114-05

煤炭在我国的一次能源结构中约占70%,主载我国的经济命脉^[1]。随着机械化开采程度的提高,和生产过程中产生的次生煤泥,入洗原煤中煤泥含量越来越高。浮选矿作为精选细粒煤的主要途径,在选煤中所占比重越来越大^[1-2]。煤泥浮选是通过在煤浆中添加捕收剂在煤表面,选择性吸附从而增强煤表面的疏水性,使煤粒能够更牢固地附着于气泡而上浮^[3-5]。

目前,我国煤用捕收剂主要为柴油、煤油等石油产品,但耗量较大带来石油供应紧张^[2,6]。一些新型的捕收剂,又存在着分散性差、选择性弱的问题且价格高^[7-8]。利用地沟油制备煤用捕收剂由李琼,杨建利,崔广文等学者作了初探索试验。但结果表明捕收性能差(比煤油),需改性或进一步研究^[3-4,9]。本文通过废油脂与甲醇、乙醇催化反应制得BFC系列煤用捕收剂,对其进行了物性表征,并考察其在煤泥浮选中的捕收性能及探索捕收机理。

1 试验

1.1 生物捕收剂(BFC)制备

采用本课题组自主研发的固体酸催化剂^[10]催化废油脂与甲醇、乙醇反应来制备BFC。具体步骤为:将20 g废油脂和39 g甲醇、6.2 g乙醇(Tr: MeOH: EtOH=1:54:6)加入到100 mL聚四氟乙烯反应釜中,再加入1.4 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ 催化剂。在160℃下,磁力搅拌反应一定时间后,待冷至室温。釜中物质经过滤、减压蒸馏、洗涤(去离子水)和静置分层,上层液即为BFC。依据不同反应时间制得系列BFC样品(1、3、5、7、8、9 h分别制得BFC1-BFC6系列样品)。

1.2 生物捕收剂(BFC)样品表征

BFC样品组分组成由气质联用分析仪(美国Agilent 7890A/5975C)分析(350℃)。BFC样品官能团由红外光谱分析仪(日本岛津IRPrestige-21型,

收稿日期:2016-07-06

基金项目:山西省科学技术发展计划(社会发展部分)(20140313005-1);太原理工大学校专项/青年基金(2013T085、2010L026)

作者简介:郭明明(1989-),男,在读硕士研究生。

KBr 压片) 表征。BFC 样品产物组成由 GC9890B (高温) 气象色谱仪分析(配有氢火焰离子检测器(FID)) 检测,其中气化室温度为 360℃,检测器(FID) 温度为 380℃,色谱程序升温为初温 70℃,以 15℃/min 升温至 190℃后,以 7℃/min 升温至 260℃后,以 30℃/min 升温至 380℃,恒温 6 min^[11]。

1.3 浮选试验

依据《选煤实验室单元浮选试验方法(GB4757-2013)》,将 BFC 捕收剂应用在屯兰 2[#]^[12] (灰分 18.98%) 选煤单元浮选试验中,分别选用 500 g/t-1100 g/t (间隔 100 g/t),仲辛醇为起泡剂,用量为 200 g/t,捕收效果对比在相同条件下选用煤油作捕收剂。

1.4 浮选效果的评定

采用精煤产率 γ_j 、精煤灰分 A_j 、精煤可燃体回收率 E_e 以及浮选完善指标 η_{wf} 等来评价 BFA 浮选药剂

的浮选效果。精煤可燃体回收率 E_e 按公式(1)来计算、浮选完善指标 η_{wf} 按公式(2)计算。

$$E_e = \frac{\gamma_j(100-A_j)}{(100-A_f)} \times 100 \quad (1)$$

$$\eta_{wf} = \frac{100\gamma_j}{100-A_f} \times \frac{A_f-A_j}{A_j} \quad (2)$$

式中 E_e —浮选精煤可燃体回收率,%; η_{wf} —浮选完善指标,%; γ_j —浮选精煤实际产率,wt%; A_j —浮选精煤灰分,wt%; A_f —浮选入料灰分,wt%。

2 结果与讨论

2.1 生物捕收剂(BFC)的表征

2.1.1 BFC 的组成

BFC 通过废油脂与甲醇、乙醇反应(主要酯交换)制备而成,其组分通过气质联用分析仪分析。

表1 产物组分分析(GC-MS)

Table 1 GC-MS analysis of product

样品	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	A*	Mo*	Di*	Tr*	备注
BFC4	-	-	-	-	-	-	-	8.75	3.05	67.13	-	4.26	-	1.2	2.4	4.1	酯类
	-	-	-	-	-	-	-	0.97	0.34	7.34	-	0.46					
正十二烷/1%	-	-	0.73	98.89	0.38			-	-	-	-	-	-	-	-	-	HC*
煤油/1%	4.44	11.16	26.75	25.28	16.34	9.45	2.42	0.77	-	-	-	-	3.38				

注: A—芳香族化合物, Di—甘油二酯, Mo—甘油单酯, Tr—甘油三酯, HC—碳氢化合物

BFC4 样品的组分主要是含 C₁₆-C₂₀ 的脂肪酸甲酯和脂肪酸乙酯,以 C₁₈ 为主要含量(67.13%、7.34%),同时含有 1.2% 单酯、2.4% 二酯及未反应的三酯(4.1%),未见烃类物质。同时将传统捕收剂(煤油)和国标指定捕收剂十二烷进行 GC-MS 测定组分。十二烷以 C₁₂ 为主(98.89%),其它仅为 1.11%,可见国标中捕收剂以 C₁₂ 为最佳,而实际煤油以 C₁₁(26.75%)、C₁₂(25.28%)、C₁₃(16.34%) 为主要组成。酯基 C=O 易形成氢键,所以其除与烃类对煤相似作用外,还可以形成氢键作用。

2.1.2 BFC 的官能团

BFC4 分子中官能团通过 FT-IR 来表征(图1)。同时用十二烷和煤油的红外光谱图进行对比。

十二烷和煤油含有相似官能团,主要是对应烷基-CH₃、-CH₂-的特征峰,分别对应 2924 cm⁻¹、2854 cm⁻¹、1327 cm⁻¹、1463 cm⁻¹。723 cm⁻¹ 为面外弯曲振动^[13-14],充分证明煤油中只有疏水的烷基官能团,较单一。而 BFC4 的 FT-IR 显示出了丰富的

官能团种类,不仅具有脂肪烃基,而且还有其他的含氧官能团,明显的羟基振动峰表明脂肪烃的羟基数量多于煤油的羟基数量。在 1739 cm⁻¹ 处出现明显的 C=O 振动峰表明 BFC4 中酯基的特征^[13,15],同时 C-O 特征峰在 1246 cm⁻¹、1195 cm⁻¹、和 1166 cm⁻¹ 处出现,而双键的伸缩振动在 3010 cm⁻¹ 和面外弯曲振动在 852 cm⁻¹ 处出现。-CH₃ 的对称变形振动在 1358 cm⁻¹ 处出现,3466 cm⁻¹ 处的 -OH 的特征峰^[13,16],表明产物中有单酯或二酯,可见产物 BFC4 除了具有和煤油相同的羟基,还具有独有的酯基、双键和羟基等官能团。

2.1.3 系列 BFC 样品的组成

系列 BFC 样品是在不同反应时间(1~9 h)条件下制备的(见表2),BFC1 是反应 1 h 后的产物,其脂肪酸甲酯含量仅为 8.1%,乙酯含量为 0.7%,而甘油三酯含 88.0%,说明其是未完全反应的产物,随着反应时间的增加,脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯含量分别增加到 83.2%、9.1%。当反应时间为 8 h、9 h

时, BFC 的含量变化不大。BFC1 中甘油三酯高, 其组成相对少, 而 BFC4 中已经含有大量的甲酯和乙酯 (83.2%、9.1%) 还含有具羟基的二酯和单酯 (2.4%、1.2%) 其组成是最丰富的。BFC5 和 BFC6 的二酯和单酯含量有所减少。

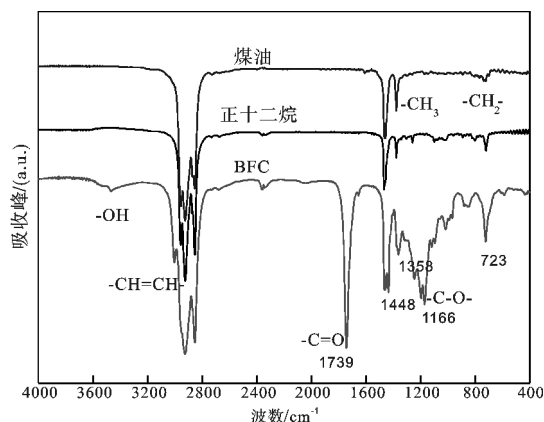


图1 产物红外光谱

Fig.1 FT-IR spectrogram of product

表2 BFC 产品组分及其含量/%

Table 2 The composition of BFCs and its content

样品	反应时间/h	甘油二酯	甘油单酯	甲酯	乙酯	甘油三酯
BFC1	1	3.2	0	8.1	0.7	88.0
BFC2	3	8.3	2.7	46.7	4.8	37.5
BFC3	5	1.2	1.2	76.0	7.1	14.5
BFC4	7	2.4	1.2	83.2	9.1	4.1
BFC5	8	1.1	1.1	84.9	9.2	3.7
BFC6	9	1.0	1.0	85.6	9.4	3.0

2.2 BFC 的捕收性能

2.2.1 浮选试验

通过屯兰 2[#]煤浮选试验考察 BFC 的捕收性能。表 3 列出 BFC 系列在矿浆浓度为 100 g/L, 用量为 1.1 kg/t 时的浮选效果。从表中可见, BFC 系列的捕收效果成规律性变化, 即浮选精煤灰分 (A_j) 逐渐减小后增加, 最低 A_j 为 9.27% (BFC4), 相对应的其精煤产率 (γ_j) 最高 (85.53%), 尾煤灰分 (A_w) 也最高 (76.37%), 计算得到浮选完善指标达 54.01%, 可见 BFC4 是该试验中捕收效果最佳的。通过对应分析 BFC4 的组成 (见表 2) 其各种酯类含量相对较高, 特别是在甲酯、乙酯含量相对较高的情况下, 单酯和二酯的含量较高。因此, 其捕收效果可能与其中的多组分含量有直接对应关系, 对比其它 BFC 系列数据, 发现含甘油三酯高的 BFC1 的捕收效果差,

A_j 为 12 级指标, η_{wf} [17-18] 仅为 38.11%。而甲酯、乙酯含量高的 BFC6 的捕收效果也略差于 BFC4, 其最大的差距是二酯含量低于 BFC4 的, 但是在相同试验条件下, 与煤油的捕收效果作比较发现, 除 BFC1 和 BFC2 外, 其余 BFC 系列均优于煤油。而 BFC1 和 BFC2 最明显的特征是甲酯、乙酯含量低而甘油三酯含量高。

表3 浮选试验结果

Table 3 The data of clean coal batch-flotation

捕收剂	A_j /%	γ_j /%	A_w /%	η_{wf} /%	E_e /%
BFC1	10.88	72.36	40.19	38.11	75.59
BFC2	10.54	77.33	47.77	42.11	85.39
BFC3	9.56	81.96	61.78	50.21	91.49
BFC4	9.27	85.53	76.37	54.01	95.78
BFC5	9.39	82.66	64.70	51.55	92.44
BFC6	9.85	81.27	58.60	48.25	90.43
煤油	10.19	78.71	51.48	44.99	87.25

进一步考察 BFC 系列用量对浮选效果的影响, 图 2 和图 3 分别 E_e [19-20]、 η_{wf} 随 BFC 系列用量的变化曲线。从图中看出, E_e 和 η_{wf} 均随用量的增加而增大, 而 BFC3-BFC6 变化趋势较集中, 最佳 E_e 的是 BFC4, 其在 1.1 kg/t 时达到了 95.78%, 与煤油相对比, 在相同 E_e 下, 煤油用量为 1.1 kg/t, BFC4 用量为 0.75 kg/t, 比煤油降低了 31.8%。图 3 中, BFC4 的 η_{wf} 变化波动较小, 在 0.5-1.1 kg/t 范围内, 其基本保持在 54% 左右, 最高值是 54.60% (用量为 0.9 kg/t), 而煤油的 η_{wf} 最高仅为 44.99% (用量为 1.1 kg/t)。

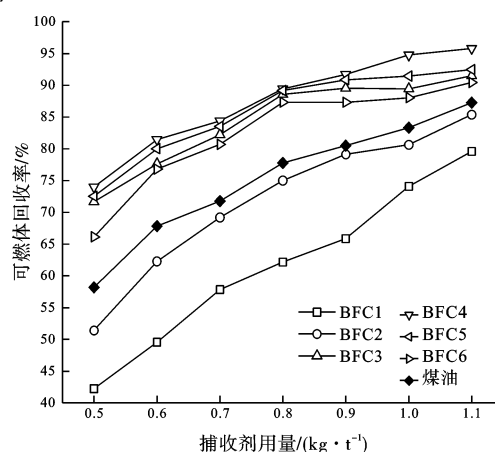


图2 可燃体回收率随捕收剂用量的变化

Fig.2 The relation between combustible material recovery rate and agent consumption of collectors

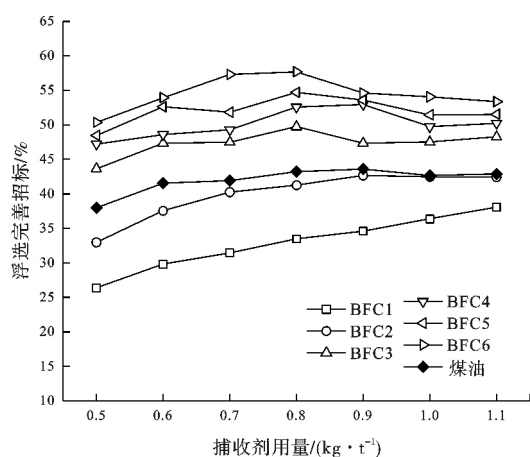


图3 浮选完善指标随捕收剂用量的变化

Fig.3 The relation between flotation perfect index and agent consumption of collectors

2.2.2 BFC 的捕收机理探讨

通过浮选试验发现 BFC4 的捕收效果最佳。其中含有大量的脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯,另外还有较多的单脂肪酸甘油酯、二脂肪酸甘油酯,还有少量未反应的三脂肪酸甘油酯。通过 FT-IR 已知 BFC4 中不仅含有大量的烷基官能团(与煤油相似),而且还有 $-OH$ 、 $-C=O$ 、 $-C-O-$ 等。煤粒表面主要以有机官能团如苯环、羟基等存在,疏水性强,但也含有些含氧官能团。特别有些表面被氧化后,含有 $-OH$ 、 $-C=O$ 、 $-COO-$ 、 $-O-$ 等官能团形成。这些官能团的氧外层电子结构均有孤对电子,易于周围环境中 H^+ 形成氢键,若在水中会出现水化层,从而增加了浮选过程中的捕收难度。传统捕收剂煤油以含有 C_9-C_{16} 烃类易于煤表面的多环 CH 和直、侧链烷基作用降低表面水化性,而很难与含氧官能团进行强相互作用,从而很难降低表面的水化性,也导致在浮选中精煤产率低。而 BFC 中丰富的 $-C=O$ 、 $-OH$ 、 $-C-O-CH_3$ (或 $-C_2H_5$) 恰能与煤粒表面含氧官能团形成交互氢键作用,再配合长的烷基 ($C_{16}-C_{20}$) 与非含氧表面强作用,使煤粒表面形成稳定油化层从而降低水化性,增强疏水性。同时与煤粒结合的亲水性矿物质除了内包矿物外,其亲水的无机盐、氧化物等表面与 BFC 基本不相互吸附,在浮选中的脉石尾矿形成沉降。由此,可见 BFC 具有对煤粒复杂表面的独有的选择性捕收性能,所以在浮选中可提高煤的浮选

效果。

3 结 论

成功通过废油脂化学转化制备出新型生物捕收剂(BFC)。其具有增加煤粒表面疏水性的有机官能团($-OH$ 、 $-C=O$ 、 $-C-O$, C_nH_{2n}) 不仅对非极性的煤粒表面具有很高的吸附捕收性,而且对含氧等极性的煤粒表面也可通过氢键等强相互作用增加煤粒表面的疏水性。浮选试验表明:甲酯、乙酯含量高并且还含有丰富的单酯、二酯、三酯的 BFC 具有很好的捕收效果。浮选完善指标可达 54.01%,比煤油的高 9.02%。在相同浮选效果的条件下 ($E_e = 87.25\%$) 其耗量仅为煤油的 68.2%。

参考文献:

- [1]任睿,冯伟.煤用捕收剂的研究现状及展望[J].煤炭技术,2014,33(9):277-279.
- [2]时本轩,谢广元,张明.高效煤用捕收剂 EC-9800 的应用效果实验研究[J].中国煤炭,2012(2):92-95.
- [3]李琼,叶贵川,朱明.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.
- [4]杨建利,杜美利,黄婕.废油脂制备煤泥浮选捕收剂的研究[J].中国煤炭,39(6):67-69,82.
- [5]李哲,朱玉,武英刚.煤泥复合捕收剂的研究[J].洁净煤技术,2008,14(6):14-16.
- [6]翟宇,解维伟,郭美玲.乳化捕收剂在煤泥浮选中的应用研究[J].煤炭工程,2009(5):85-87.
- [7]张瑞英.新型煤用捕收剂 PCF 捕收性能试验研究[J].煤炭科学技术,2011,39(6):125-128.
- [8]崔广文,于文慧,张玉.煤泥浮选药剂研究现状及发展趋势[J].洁净煤技术,2015,21(1):15-19.
- [9]崔广文,王洁,王京发,等.废油脂制备煤泥捕收剂及其应用效果研究[J].选煤技术,2012(6):1-3.
- [10]YI Qun, ZHANG Ji-long, ZHANG Xiao-chao, FENG Jie, LI Wen-ying. Synthesis of SO4²⁻/Zr-SBA-15 catalyst for the transesterification of waste cooking oil as a bio-flotation agent in coal flotation[J]. Fuel, 2015, 143: 390-398.
- [11]张琪,张继龙,王会刚,等.气相色谱外标法测定生物柴油中的酯类组分[J].现代化工,2013,33(8):134-138.
- [12]员文娥.屯兰矿选煤厂 2 号与 8 号原煤最佳配煤方案研究[J].煤炭科学技术,2013(S2):409-411.
- [13]Yaakob Zahira, Narayanan Binitha N., Padikkaparambil Sil-

- ija. A review on the oxidation stability of biodiesel [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 35: 136–153.
- [14] 曹宁, 王勇, 刘明磊. 生物柴油的超临界流体原位制备与性能分析 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2014, 22(6): 1150–1155.
- [15] CHEN Yi-Chi, LU Ming-ming, CHAI Ming. Characterization of Biodiesel and Biodiesel Particulate Matter by TG, TG-MS and FTIR [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(1): 202–206.
- [16] Mikhaylova Y., Adam G., Hussler L. Temperature-dependent FTIR spectroscopic and thermoanalytic studies of hydrogen bonding of hydroxyl(phenolic group) terminated hyperbranched aromatic polyesters [J]. Journal of Molecular structure, 2006, 788(1–3): 80–88.
- [17] 程宏志, 路迈西. 高选择性浮选机设计原理及分选效果 [J]. 煤炭学报, 2005(4): 516–520.
- [18] 桂夏辉, 刘炯天, 陶秀祥. 难浮煤泥浮选速率试验研究. 煤炭学报, 2011(11): 1895–1900.
- [19] 于跃先, 马力强, 张仲玲. 煤泥浮选过程中的细泥夹带与罩盖机理 [J]. 煤炭学报, 2015(3): 652–658.
- [20] 廖寅飞, 刘炯天, 李树磊. 管段高紊流强化煤泥柱浮选的应用及作用机理 [J]. 煤炭学报, 2014, 39(3): 549–553.

Study on Preparation, Characterization and Performance of a Novel Bio-flotation Collector

Guo Mingming¹, Zhang Jilong^{1,2,3}, Yi Qun², Yuan Meijuan⁴

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China;

2. Institute of Mineral Resources Comprehensive Utilization, College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China;

4. Taiyuan New Process Technology Co., Ltd., Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: A series of bio-flotation collectors (BFC) were prepared through catalytic reaction between waste oils and fats and methanol as well as ethanol by adjusting the reaction time in order to improve the hydrophobicity of coal surface in flotation and turn waste into wealth. The GC-MS and FT-IR, Gas Chromatography were respectively completed in order to analyze the main components of BFC, characterize the organic groups of BFC and measure the component contents of BFC. And then the contrastive flotation experiments between BFC and kerosine were done using coal sample of Tunlan 2#. The results showed that the main molecular structures of BFC contains not only methyl ester and ethyl ester, but also hydroxyl and ester group that can form hydrogen bonding groups as well as fatty acid. From the results of flotation that the ash of clean coal was as low as 9.27% and the tailing ash was up to 76.37%, it can be drawn a conclusion that BFC had better collecting effect and higher collecting selectivity than kerosine. The collector consumption of BFC was low 0.75 kg/t, less 31.8% than that of kerosine under the condition of similar flotation effect.

Keywords: Collector; Flotation; Waste oils and fats; Mechanism of flotation; Combustible material recovery rate; Flotation perfect index