

地沟油浮选药剂的浮选效果及工业试验研究^{*}

郭明明¹ 赵晓红² 李玄怀² 徐业军² 张继龙^{1,3,4}

(1. 太原理工大学矿业工程学院, 山西省太原市, 030024;

2. 西山煤电(集团)屯兰选煤厂, 山西省太原市, 030200;

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

4. 太原纽普瑞科技有限公司, 山西省太原市, 030024)

摘要 针对为地沟油等废弃油脂研发而成的新型高效浮选药剂 BFA (bio-flotation agent), 进行了实验室和工业现场浮选试验, 通过调控药剂配方和药剂用量, 确定实验室浮选效果和工业现场效果, 分析对比后确定了最佳浮选药剂及用量。浮选试验结果表明, 使用 BFA 浮选药剂精煤灰分范围分布在 4.74%~8.62%, 浮选完善指标最高达 64.00%, 可燃体回收率高达 92.08%。工业现场试验结果显示, BFA 药剂浮选效果优于传统浮选药剂, 药剂耗量减少 24%, 精煤灰分保持在 11 级, 尾矿灰分提高了 9.32%。

关键词 地沟油 浮选药剂 可燃体回收率 浮选完善指标

中图分类号 TD943.13 **文献标识码** A

Flotation effect and industrial-scale test of reagents from waste cooking oils and fats

Guo Mingming¹, Zhao Xiaohong², Li Xuanhuai², Xu Yejun², Zhang Jilong^{1,3,4}

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;

2. Tunlan Preparation Plant, Xishan Coal Electricity Group, Taiyuan, Shanxi 030200, China;

3. Institute of Mineral Resources Comprehensive Utilization, College of Mining Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;

4. Taiyuan New Process Technology Co., Ltd., Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract To solve the problems of food safety caused by waste cooking oils and fats (WCOF), WCOF-to-BFA (bio-flotation agent) application as an innovative process for WCOF is proposed to alleviate energy shortage. BFA was carried out in the scene of the laboratory and industrial flotation experiment. The flotation effect of BFA in the laboratory and industrial process were investigated by regulating formulation and dosage of the series BFAs. The optimal reagent and dosage of BFAs were ascertained. Results indicate that the ash content of concentrate is 4.74% to 8.62%, the optimal ash content of concentrate, combustible material recovery and flotation perfect index are 7.78%, 64.00% and 92.08%, respectively. Besides, the BFA dosage is 24% less than the regular diesel and octanol dosage in industrial scale test. The ash content of concentrate keeps up the 11th level, and the tailing ash content is higher by 9.32% than those obtained with the regular flotation agent.

Key words WCOF, flotation agent, combustible material recovery, flotation perfect index

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

随着经济的发展, 地沟油的产量呈现逐年增长趋势, 我国从 2013 年后产生的地沟油(包括煎炸废油)量预估超过 1000 万 t, 所以对地沟油合理化

处理及利用已被广泛关注。传统的方法是制肥皂、肥料和油酸等,但受收集与预处理影响,仅有少量的地沟油被利用。随着对能源危机和环境污染的重视,地沟油转化生物柴油的研究成为热点。生物柴油因含氧而燃烧充分,二氧化硫和一氧化碳排放量均低于石化柴油。然而生物柴油的质量受原料、生产工艺和提纯工艺影响,替代石化柴油还没有完全市场成熟化。地沟油转化航空煤油的研究刚刚起步,而且其成本高是限制其发展的重要因素。开发地沟油低成本转化和无障碍应用的新途径成为目前解决其大量产生危及人类健康矛盾的关键问题。

将地沟油等废油脂转化为煤浮选剂既解决了地沟油难处理和利用问题,又解决了能源危机带来的选煤厂对石化柴油和煤油依赖问题。杨建利等对地沟油进行乳化作为煤浮选捕收剂,得出乳化地沟油的捕收性能稍差于煤油而好于柴油。崔广文等利用地沟油通过化学反应制备出煤捕收剂应用到煤泥浮选实验中,结果显示该捕收剂可替代柴油,但捕收效果不明显。李琼等将地沟油反应制备出生物柴油,考察了生物柴油对煤泥的捕收效果,结果表明生物柴油对煤泥的捕收性能要低于柴油和煤油。Xia等考察了生物柴油在氧化煤中的浮选效果,生物柴油做捕收剂比柴油的浮选完善指标和可燃体回收率要高,但精煤灰分增加也明显。张继龙团队通过固体酸催化剂和一步连续反应装置制备出用于煤浮选的浮选剂 BFA,具有用量少、浮选效果显著的特点。

本文在前期研究的基础上,进一步优化制备出系列 BFA 浮选剂,通过单元浮选试验对西山屯兰洗煤厂 2[#] 煤泥的浮选效果进行考察,并将最佳 BFA 浮选剂应用到工业现场试验,对比 BFA 浮选剂与传统药剂的浮选效果。

1 BFA 煤泥浮选试验

1.1 BFA 制备

采用中孔沸石固体酸催化剂间歇反应制备 BFA 浮选剂,具体合成如下:将中孔沸石固体酸催化剂 5 g 在 500℃ 下活化 2 h 后加入到 50 mL 的自生压反应釜中,按醇油比 10:1 分别将甲醇和地沟油加入其中,在 160℃ 下搅拌 27 h。反应后迅速冷却至室温,将产物过滤回收催化剂;减压蒸馏除去液相中未反应的甲醇,静置和分层后收集上层产物即得 BFA 浮选剂样品。

地沟油浮选药剂的浮选效果及工业试验研究*

1.2 浮选实验

浮选实验采用型号为 XFD-1.5 的浮选机,浮选槽容积为 1.5 L,矿浆浓度为 80 g/L。试验操作按照选煤实验室单元浮选试验方法 GB4757-2013 标准进行,矿浆搅拌时间为 2 min,捕收剂 BFA 高效新型浮选药剂(自制)调浆时间为 1 min,起泡剂仲辛醇(工业级)调浆时间为 10 s,浮选时间为 3 min。浮选结束后,将收集到的精煤过滤、烘干、称重,并计算矿物的精煤产率以及精煤灰分。

1.3 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_c 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_c 按式(1)来计算、浮选完善指标 η_{wf} 按式(2)计算:

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

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

式中: E_c ——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 %。

1.4 BFA 工业中试试验

依据实验室单元浮选试验数据,在屯兰选煤厂进行工业性对比试验。在试验期间,西山煤电集团屯兰选煤厂入选原煤是 2[#] 焦煤。试验所用浮选机型号为 XTX-16 (五室浮选机),屯兰选煤厂设备内部编号为 413、414。在生产正常的情况下,413 浮选机添加 BFA 与仲辛醇(现场使用)作为浮选药剂,并选取 414 浮选机添加现场药剂(煤油+仲辛醇)作为对比。

2 结果与讨论

2.1 浮选试验

2.1.1 煤泥筛选

浮选试验前对屯兰 2[#] 煤煤泥进行筛分,试验结果见表 1。

细粒煤泥(<0.075 mm)含量占筛分煤泥总量的 34.14%,灰分为 20.38%。煤泥(0.075~0.5 mm)含量占筛分煤泥总量的 64.91%,灰分为 18.51%。细粒煤泥的灰分较高,会对煤的数量、质量、药剂产生较大影响。

表 1 煤泥筛分试验结果

微粒大小/mm	含量/%	灰分/%
+0.5	—	—
0.5~0.25	24.99	20.57
0.25~0.125	23.53	17.16
0.125~0.075	16.39	17.29
0.075~0.045	10.66	16.63
-0.045	23.48	22.08

2.1.2 可燃体回收率分析

煤泥浮选难易程度对产品的数量和质量有很大影响,而精煤可燃体回收率正是精煤数量和质量的综合指标体现,所以可燃体回收率是评定煤泥浮选效果好坏的重要评价依据,浮选精煤的可燃体回收率与系列药剂的用量关系如图 1 所示。

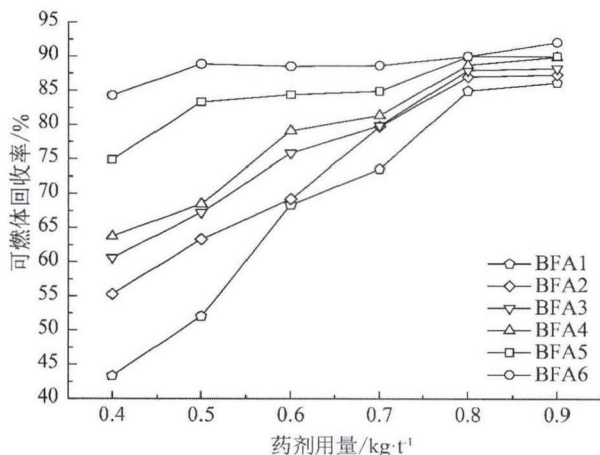


图 1 可燃体回收率与药剂用量之间的关系

BFA1 作浮选药剂时,可燃体回收率随着药剂用量的增加而增加,变化趋势明显,从 43.33% 到 86.12%。对于 BFA2~BFA6,可燃体回收率具有相同的增加趋势,但是变化趋势越缓,当在相同用量下,可燃体回收率为: BFA6>BFA5>BFA4>BFA3>BFA2>BFA1,其中 BFA6 在 0.5 kg/t 时已经达到 88.86%;而当用 0.9 kg/t 时可燃体回收率为 92.08%,仅增加了不到 4%。可见系列 BFA 药剂具有用量少的优势。

2.1.3 浮选完善指标分析

浮选完善指标可体现煤泥在不同工艺条件下的分选完善程度,是反映浮选过程中煤与矸石分离效果的综合性指标,可避免单一考察精煤产率与精煤灰分所产生的误差。浮选完善指标与 BFA 系列药剂用量关系如图 2 所示。

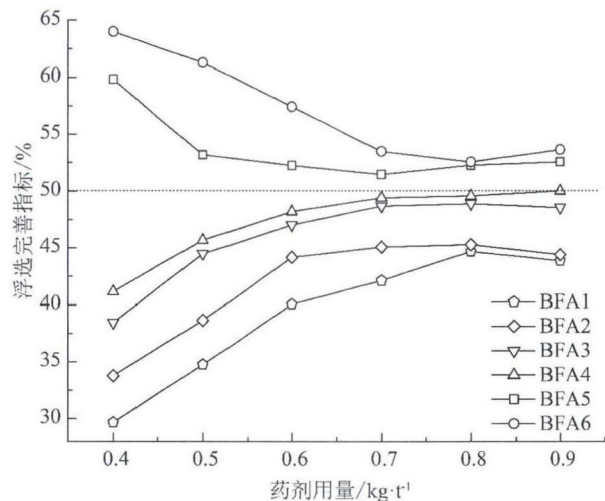


图 2 浮选完善指标与药剂用量之间的关系

BFA1~BFA4 作浮选药剂时,浮选完善指标随药剂用量增加逐渐增加,而 BFA5 和 BFA6 随着药剂用量增加而减少,其总体浮选完善指标回归在 50%。BFA6 在 0.4 kg/t 时,浮选完善指标达到 64%,在 0.5 kg/t 条件达到 61.27%,显示 0.4 kg/t 体现最佳浮选效果,而 0.5 kg/t 条件下可燃体回收率为 88.86%,要大于 0.4 kg/t 时的 84.29%。

2.1.4 综合评价及原因分析

BFA6 为系列 BFA 药剂中的最佳浮选药剂,0.5 kg/t 为其最佳药剂使用量。BFA 中含有的烃基链长度较长,非极性较强,在矿物表面附着的更牢固,并且 BFA 中含有一 C=O—、—O—CH₃,能与煤粒表面的多种含氧官能团相互作用,促使非极性烃类油吸附到这部分表面上,进一步提高疏水性,同时 BFA 中含有双键,双键活性较高且有一定极性,容易和水结合发生水化,亲水性也较强。不饱和烃比饱和烃具有较高的捕收性能。BFA 中含有的单酯或二酯含有的一 OH,由于极性端和水分子发生作用在气泡表面形成一层水化层,同时还可增加气泡抗变形及破裂的能力。所以系列 BFA 药剂能大幅度提高精煤的产率,降低药剂的消耗量。

2.2 BFA 工业中试试验

通过实验室单元浮选试验确定 BFA6 为工业煤种的最佳配比药剂,浮选效果最佳,可燃体回收率最大值为 92.08%,所以将该药剂在工业现场进行了工业性对比试验。入选原煤为难选煤,对浮选入料、浮选精煤、浮选尾煤每 2 h 采样一次,测出入

料灰分、矿浆浓度、尾煤灰分，计算出精煤产率、可燃体回收率及浮选完善指标，工业浮选试验结果对比见表2。

在矿浆浓度相同和浮选入料灰分相同时，对BFA和现场药剂的精煤灰分、尾煤灰分、可燃体回收率及浮选完善指标进行对比。现场药剂显示所选煤种达到11级精煤（10.50%）时，尾矿灰分最高为54.26%、可燃体回收率最高为89.81%、浮

选完善指标为47.03%，而BFA药剂精煤灰分同样达到11级，同时发现最低灰分可达9.40%、精煤产率为85.24%高于83.02%（414的精煤产率）、尾煤灰分为62.50%比现场传统药剂高8.24%、可燃体回收率为92.80%高出2.99%、浮选完善指标为50.96%高出3.93%。同时综合计算15 d药剂用量平均值，现场为0.96 kg/t，BFA为0.73 kg/t，相比现场药剂耗量减少了24.00%。

表2 工业浮选试验结果对比

P /g·L ⁻¹	A_i /%	现场药剂						BFA					
		A_j /%	γ_j /%	A_w /%	E_c /%	η_{wf} /%	A_m /L·min ⁻¹	A_j /%	γ_j /%	A_w /%	E_c /%	η_{wf} /%	A_m /L·min ⁻¹
63.40	19.07	10.45	78.49	50.52	86.85	43.84	628	10.08	80.20	55.48	89.11	46.72	547
79.25	18.98	10.47	76.71	47.01	84.77	42.45	610	10.16	78.38	50.96	86.91	44.96	520
82.42	16.78	9.97	83.02	50.08	89.81	40.49	578	9.40	85.24	59.40	92.80	45.05	440
85.59	16.97	10.02	82.53	49.80	89.00	40.71	438	9.86	84.85	55.65	92.12	42.82	380
88.76	21.10	10.85	76.39	54.26	86.31	47.03	626	10.43	79.51	62.50	90.26	50.96	543

注： A_j ——浮选精煤灰分； A_w ——浮选尾煤灰分； A_i ——浮选入料灰分； γ_j ——浮选精煤产率； E_c ——可燃体回收率； η_{wf} ——浮选完善指标； P ——入料浓度； A_m ——药剂耗量

浮选速度对浮选有现实指导意义，如图3所示，BFA、现场药剂与煤浆作用时间有明显区别，从413第一室刮出大量精煤就可以说明BFA（413）具有作用时间短的明显优势，而414第一室精煤量少、气泡少，同时考查5室的浮选情况与灰分数据见表3。

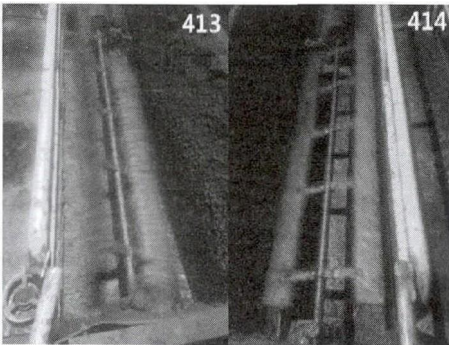


图3 工业试验现场情况

414（传统药剂）精煤产出量2、3、4室多，1、5室少，其顺序为2>3>4>1>5，且1室到5室灰分逐渐增加，后室比前室差分别为：1.59%、1.42%、1.82%、3.34%。而413（BFA）体现的浮选情况与现场明显不同，1、2、3室最多，4室较多，5室最少且顺序为1>2>3>4>5，同时发现其灰分特点为两室相近（即1、2室相近，3、4地沟油浮选药剂的浮选效果及工业试验研究·

室相近）且灰分差较大（即3室比2室大、5室比4室大）。由此可见BFA的浮选效果明显，前四室精矿灰分均能达到要求，尾矿灰分比现场传统药剂作用高。这是由于BFA药剂中—C=O—、—OH、—O—CH₃、—C=C基的存在大幅度改善了煤的可浮性，且由于—C=O—、—O—CH₃的存在既提高了精煤产量，也促进了尾煤灰分的增加。

表3 414室和413室的浮选情况

室号	414		413	
	灰分/%	数量	灰分/%	数量
1	7.33	少量	7.30	大量
2	8.92	大量	7.85	大量
3	10.34	大量	9.86	大量
4	12.16	大量	10.04	大量
5	15.50	少量	17.10	少量
尾矿	54.26		62.50	

3 结论

（1）实验室单元浮选试验中，BFA药剂对屯兰矿2[#]难选煤效果明显，最高灰分仅为8.62%，BFA6为该煤种的最佳药剂，其浮选的可燃体回收率高达92.08%、浮选完善指标为61.27%。—C

=O—、—O—CH₃、—C=C 基的存在及较长烃链的存在大幅度改善了 BFA 药剂的捕收能力。

(2) 工业现场浮选试验结果显示, BFA 药剂与现场药剂相比具有精煤灰分低、尾煤灰分高的特点, 浮选效果更好。可燃体回收率达 92.80%, 比现场高出 2.99%; 浮选完善指标为 50.96%, 高出 3.93%; 药剂使用量相比现场减少 24.00%。BFA 中单酯或二酯的存在使气泡的外面形成水化膜, 防止气泡兼并, 提高起泡剂的起泡性能, 既可节约药剂用量, 又可提高工艺效果。

(3) BFA 具有与煤浆作用时间快、浮选效果好的优点, 使尾煤灰分提高从而增加精煤产率, 特别适合难浮选煤种。BFA 中含有的 —C=O—、—O—CH₃, 能与煤粒表面的多种含氧官能团相互作用, 促使非极性烃类油吸附到这部分表面上, 进一步提高疏水性。

参考文献:

- [1] Lu M M, Tu Q S, Jin Y Y. The gutter oil issue in China [J]. Proceedings of the ICE-Waste and Resource Management, 2013 (3)
- [2] 阎波, 周长春, 任新春. 煤用捕收剂的研究与应用现状 [J]. 选煤技术, 2011 (2)
- [3] 程敢, 刘炯天, 桂夏辉等. 煤泥浮选能耗试验研究 [J]. 煤炭学报, 2012 (10)
- [4] 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 (6)

- [5] 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)
- [6] 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 (1)
- [7] Xia W C, Yang J G, Liang C. Improving Oxidized Coal Flotation Using Biodiesel as a Collector [J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2013 (4)
- [8] 张继龙, 张小超, 易群等. 一种生物柴油生产的设备与方法 [P]. 中国专利: 104031747, 2014-09-10
- [9] 李瑞丰, 张继龙, 于峰等. 一种用于煤浮选的生物柴油及制备方法 [P]. 中国专利: 102847612, 2013-01-02
- [10] 王超, 卢廷亮, 李志红等. 屯兰矿选煤厂中煤重浮联合再选工艺研究 [J]. 煤炭科学技术, 2014 (4)
- [11] 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 (8)
- [12] 解维伟, 朱书全, 夏中磊等. 煤用乳化浮选药剂研究 [J]. 中国煤炭, 2007 (7)
- [13] 刘文礼, 汪刚, 王健等. 浮选泡沫特征及其状态识别 [J]. 中国煤炭, 2003 (5)

作者简介: 郭明明 (1989—), 男, 山西壶关人, 在读硕士研究生, 主要从事煤炭浮选药剂方面的研究。

(责任编辑 陶 赛)

(上接第 67 页)

多门户监测发布, 既能满足集团公司领导及调度层统一监管需要, 又能满足各个业务部门应用需要。

6 结语

兖矿集团安全生产综合联网平台实施以来, 运行稳定、可靠、高效, 得到了集团公司领导及使用单位的一致好评, 为煤炭企业信息化建设向更高层次发展提供了可靠的实践依据。该平台建立了统一的数据交换标准, 实现了一次采集、分级管理以及多级应用的统一发布平台。该平台面向集团公司调度、通防、安监、机电、选煤、煤化工、电力、电铝、运销等多个业务部门, 建立了各种各样的发布门户, 为兖矿集团提高综合调度管理能力、统一生产决策能力和企业核心竞争力提供了强有力的数据支持。

参考文献:

- [1] 秦承刚, 程林峰. Wonderware 工控软件的应用及分析 [J]. 中国设备工程, 2005 (3)
- [2] 韩耀坤. 基于 BI 的煤炭企业协同管理平台的研究 [J]. 中国煤炭, 2014 (5)
- [3] 张焕. 网格互联组网的一种结构模式研究 [J]. 计算机科学, 2010 (1)
- [4] 罗驱波, 孙彦景, 钱建生等. 煤矿综合自动化系统的研究与设计 [J]. 矿业安全与环保, 2008 (3)
- [5] 郝振宇. 工业以太网综合自动化系统在布尔台煤矿的应用 [J]. 中国煤炭, 2011 (9)

作者简介: 韩耀坤 (1979—), 女, 内蒙古包头市人, 硕士, 副教授, 现任职于内蒙古包头市轻工职业技术学院, 主要从事计算机技术方面的教育与研究。

(责任编辑 路 强)