



移动阅读

郑茜,何琦,丁世豪,等.基于紫外活化的柴油强化低阶煤浮选动力学[J].煤炭学报,2020,45(S2):1003-1011.
ZHENG Xi, HE Qi, DING Shihao, et al. Kinetics of low-rank coal enhanced flotation with diesel oil based on ultraviolet activation[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(S2): 1003-1011.

基于紫外活化的柴油强化低阶煤浮选动力学

郑 茜^{1,2}, 何 琦^{1,2}, 丁世豪^{1,2}, 夏阳超¹, 邢耀文¹, 桂夏辉¹

(1. 中国矿业大学 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要:常规传统烃油类捕收剂活性低,难以实现低阶煤浮选提质,采用紫外线对柴油进行活化处理,系统研究了捕收剂用量与紫外活化时间对低阶煤浮选动力学的影响规律,并使用经典一级动力学模型、一级矩阵分布模型、经典二级动力学模型、二级矩阵分布模型、全粒级混合反应模型与改进气固黏附模型 6 种浮选动力学模型对浮选试验结果进行拟合分析。结果表明:增加紫外活化时间,可大幅度提高精煤可燃体回收率,以紫外活化时间为 12 h 为例,当捕收剂用量为 2, 4, 6 和 8 kg/t 时,可燃体回收率相对于未活化时分别提高了 39.9%, 45.4%, 43.2% 和 39.0%; 同时,发现紫外活化药剂可降低精煤灰分,增强浮选选择性。由气相色谱质谱联用(GC-MS)测试图可知,紫外活化处理,显著增加了柴油中的羧基、羟基、羰基等含氧官能团数量,其中醇类物质增加最多,含氧物质增强柴油的电负性与极性,可使捕收剂分子通过氢键吸附于低阶煤表面亲水位点,增强低阶煤表面疏水性;同时柴油中非极性物质烷烃、烯烃优先与煤表面非极性位点吸附,2 者作用于煤粒不同位点,协同提高精煤回收率。随着紫外活化时间的延长,浮选速率常数增大,反应速率加快(2 min 后回收率趋于饱和)。对 6 种浮选动力学模型拟合结果进行比较,发现经典一级动力学模型其相关系数平方和 R^2 (可达 99.96% 以上)与误差平方和 SSE 拟合度更高,为最合适模型;浮选结果与拟合结果匹配度最高,为最优模型。

关键词:低阶煤;浮选;捕收剂;紫外活化;浮选动力学

中图分类号:TD923

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2020)S2-1003-09

Kinetics of low-rank coal enhanced flotation with diesel oil based on ultraviolet activation

ZHENG Xi^{1,2}, HE Qi^{1,2}, DING Shihao^{1,2}, XIA Yangchao¹, XING Yaowen¹, GUI Xiahui¹

(1. National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Conventional hydrocarbon oil collectors have low activity, and it is difficult to improve the quality of low-rank coal by flotation. The effects of collector dosage and ultraviolet activation time on the flotation kinetics of low rank coal were systematically studied, and the results of flotation test were fitted by six kinds of flotation kinetic models: the classical first-order model, the first-order model with rectangular distribution, the classical second-order kinetic model, the second-order model with rectangular distribution, the fully mixed reaction model and the improved gas-solid adsorption model. The results show that the recovery rate of coal can be greatly increased by increasing the ultraviolet ac-

收稿日期:2020-05-08 修回日期:2020-08-18 责任编辑:钱小静 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2020.0783

基金项目:优秀青年科学基金资助项目(51922106);国家自然科学基金资助项目(21978318);浮选颗粒-气泡间疏水力来源机制及其动态黏附基础研究资助项目(51904300)

作者简介:郑 茜(1996—),女,内蒙古呼和浩特人,硕士研究生。E-mail: xizheng96@foxmail.com

通讯作者:邢耀文(1989—),男,河北秦皇岛人,副研究员。E-mail: cumtxyw@126.com

tivation time. Taking the ultraviolet activation time 12 h as an example, when the collector dosage is 2, 4, 6 and 8 kg/t, the recovery of combustible was increased by 39.9%, 45.4%, 43.2% and 39%, respectively, compared with the normal coal. The results of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) showed that the number of carboxyl, hydroxyl and carbonyl functional groups in diesel oil was increased by UV activation, and the alcohol increased the most, oxygen-containing substances can enhance the electronegativity and polarity of diesel oil, and the collector molecules can be adsorbed on the surface of low-rank coal through hydrogen bond, thus enhancing its surface hydrophobicity. At the same time, the non-polar matter alkanes and olefins in diesel oil adsorb preferentially with the non-polar sites on the surface of coal, and they act on different sites of coal particles to improve the recovery rate of clean coal. With the extension of UV activation time, the flotation rate constant increases and the reaction rate speeds up (the recovery tends to saturation after 2 min). By comparing the fitting results of six flotation kinetic models, it is found that the multitude correlation coefficients R^2 (up to 99.96%) and the sum of squares due to error SSE are the most suitable ones. The best match between flotation result and fitting result is the optimal model.

Key words: low-rank coal; flotation; collectors; ultraviolet activation; flotation kinetic

泡沫浮选是一种气液固三相复杂界面分离技术,利用颗粒间润湿性差异,使疏水物质与亲水物质分离。低品质煤含水量高、表面含氧官能团丰富^[1]、孔隙发达^[2],现阶段低品质煤浮选工艺面临选择性差^[3]、回收率低和能耗高三大问题^[4]。传统的非极性捕收剂与煤表面含氧官能团存在排斥作用,难以在煤表面吸附,进而难以在煤表面铺展,最终以团簇形式吸附^[5],宏观表现为药剂分布不均、消耗量大等问题。煤表面孔隙发达,毛细现象^[6]同样导致药剂消耗严重。

针对低品质煤浮选过程中的问题,国内外学者在低品质煤表面改性与捕收剂改性等方面做了大量工作^[7]。开发新型药剂、复配药剂及改性药剂减少药剂消耗是近些年的研究热点。郭梦熊等^[8]对非离子型表面活性剂的研究发现,其极性端与煤的亲水表面定点吸附,烃链覆盖煤表面亲水部分,增加煤表面疏水面积,提高精煤浮出率;CEBECI 等^[9]认为表面活性剂的加入可以显著降低酯类捕收剂用量。丁世豪等^[10]使用吡啶类离子液体氯代十六烷基吡啶一水合物降低了煤表面羰基、羧基、醚氧键等含氧官能团的数量,降低了煤表面与水溶液之间的界面张力,促进药剂分散,降低药剂消耗;桂夏辉等^[6]制备复配捕收剂(CC)明显增加药剂本身含氧官能团的数量,大幅提高浮选回收率与泡沫稳定性。朱书全等^[11-12]利用新型乳化剂与柴油混合制成 O/W 型乳化捕收剂,可以有效减少传统捕收剂柴油的用量,但这种乳液不稳定,静置一段时间后易分层,影响使用。XING 等^[13]使用乳化后的柴油对不同变质程度的煤进行试验,发现乳化剂可以与煤表面含氧官能团进行吸附,精煤产率提高 1%~6%,有效降低药剂消耗。

紫外光是具有强氧化能力的低成本技术手段,它

可以改善和强化浮选过程。国际上已在煤泥浮选前使用紫外光照射的先例,提高精煤产量;对硫化铜、氧化铜和白钨矿用紫外光照射后,提高了相应产率^[14]。紫外光照射改善浮选药剂方面研究较少,见百熙等^[14]利用紫外光照射过氧月桂酸酐发现对锡石和方解石回收率显著增加至 50% 以上,照射庚基双黄药对于方铅矿也有类似效果。但基于紫外照射活化非极性烃油强化低阶煤浮选过程鲜有报导。笔者采用紫外线对柴油进行活化处理,系统研究捕收剂用量与紫外活化时间对低阶煤浮选动力学的影响规律,使用 6 种动力学模型对试验数据分析拟合,并采用 GC-MS 探讨其作用机理。

1 试 验

1.1 煤样分析

煤样为神东集团某选煤厂的低阶煤。将试验煤样进行自然晾干、破碎、过筛(-0.5 mm)、混匀、缩分、制样,再进行分析测试及后续试验研究。煤样依据《煤粉筛分试验方法》GB/T 19093—2003 的标准,取煤样 200 g,采用 0.500, 0.250, 0.125, 0.074 和 0.045 mm 标准套筛进行湿式小筛分试验,具体粒度组成见表 1。

该低阶煤粒度分布呈现“两头多,中间少”的趋势,主导粒级为 0.500~0.250 mm, -0.045 mm 的极细物料产率达 25.17%,由于该粒级煤较细,导致分选过程中选择性低、细泥夹带严重,影响精煤品质。

原煤灰分偏低,为 19.69%,总体趋势为随着粒度增加灰分逐渐降低。因此为得到低灰精煤,强化分选细粒级-0.045 mm 是提高精煤产率的重要手段。

煤粒浮沉试验依据 GB/T 477—2008《煤炭浮沉试验方法》,使用四氯化碳、三溴甲烷和苯配置成

1.3,1.4,1.5,1.6,1.7,1.8 g/cm³ 六个密度级的小浮 离心机转速 3 000 r/min,离心时间为 15 min。煤样密 沉重液;使用 TD5M/WS 多管自动平衡机,设定高速 度组成见表 2。

表 1 低阶煤粒度组成分析
Table 1 Analysis of particle size composition of low rank coal

粒度/mm	产率/%	灰分/%	筛上累计/%		筛下累计/%	
			产率	灰分	产率	灰分
0.50~0.25	35.12	14.87	35.12	14.87	100	19.69
0.250~0.125	21.37	16.15	56.49	15.36	64.88	22.29
0.125~0.074	11.76	19.01	68.25	15.99	43.51	25.30
0.074~0.045	6.59	22.60	74.83	16.57	31.76	27.63
-0.045	25.17	28.95	100	19.69	25.17	28.95
合计	100	19.69				

表 2 低阶煤浮沉试验结果
Table 2 Result of float-sink test of low rank coal

密度级别/ (g·cm ⁻³)	产率/%	灰分/%	浮物累积/%		沉物累积/%	
			产率	灰分	产率	灰分
-1.3	13.99	2.09	13.99	2.09	10	18.13
1.3~1.4	33.54	4.02	47.53	3.45	86.01	20.74
1.4~1.5	23.63	5.29	71.16	4.06	52.47	31.43
1.5~1.6	7.59	14.21	78.74	5.04	28.84	52.85
1.6~1.7	2.14	24.52	80.88	5.56	21.26	66.64
1.7~1.8	1.71	32.52	82.59	6.11	19.12	71.35
+1.8	17.41	75.16	100	18.13	17.41	75.16
合计	100	18.14				

该煤样中,密度小于 1.5 g/cm³ 的部分占总煤样的 71.16%,累计灰分为 4.06%。中间密度级 1.5~1.8 g/cm³ 产率为 11.44%,对应灰分为 18.88%,说明其可浮性为中等可浮,可以通过浮选获得合格精煤产品^[15]。+1.8 g/cm³ 部分产率为 17.41%,灰分高达 75.16%。

使用型号为 FEI Quanta TM 250 扫描电子显微镜 (SEM) 观测煤表面形貌,其借助高能电子束对煤表面进行探测。测试前,需将适量煤粒粘于导电胶一侧,另一侧粘于样品台,并喷金处理。其目的是防止扫描过程中电荷聚集^[16]。

煤样的 SEM 图像如图 1 所示。煤样表面粗糙,存在裂缝孔隙,增加了表面积,致使捕收剂较易吸附在孔隙裂缝结构当中,增大捕收剂用量^[17] 为进一步得到煤样的表面官能团性质,对煤样进行了 X 射线光电子能谱测试 (XPS)。根据不同光电子表现不同吸收峰位置特征,辨别样品中元素种类。使用型号为 Escalab 250Xi 的电子能谱分析仪,对煤样表面进行宽扫,窄扫 C1s,并对 C 元素进行分峰处理^[18]。其中

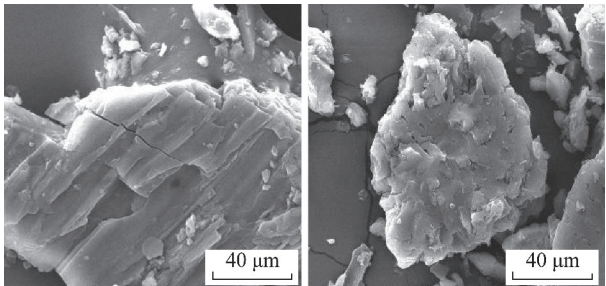


图 1 煤样的 SEM 图像
Fig.1 SEM image of coal sample

宽扫结果如表 3、图 2 所示,可以发现 O 元素相对质量分数为 30.69%,C 元素的相对质量分数为 55.52%,含有少量金属与非金属元素,该结果为低阶煤典型特征,与灰分测试结论一致。

表 3 煤样 XPS 宽扫结果
Table 3 XPS results of coal samples %

元素	O	C	Si	Al	Na	N	Ca
质量分数	30.69	55.52	5.62	4.36	1.22	2.21	0.39

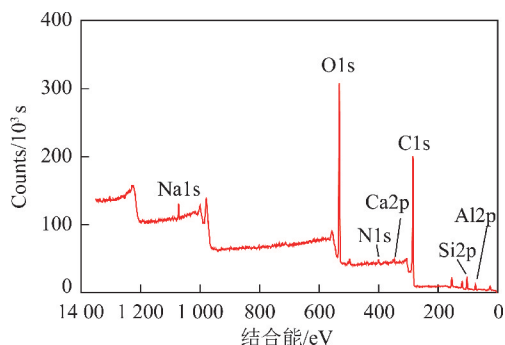


图2 煤样 XPS 宽扫图谱

Fig. 2 XPS spectrum of coal sample

利用 XPS 分峰软件对窄扫结果中的 C1s 峰进行分峰拟合计算,如图 3 所示,确定含氧官能团的数量与种类。拟合前使用 284.6 eV 的电子结合能对 C1s 峰进行荷电校正^[19]。C—C/C—H 对应的电子结合能为 284.6 eV, C—O 对应的电子结合能为 285.6 eV, C=O 对应的电子结合能为 286.6 eV 以及 COOH 对应的电子结合能为 285.6 eV^[20], 4 种官能团的含量分别为: 64.10%, 23.70%, 10.55% 和 1.59%, 其中 C—O 与 C=O 所占比例较大, 羧基含量较少。与烟煤、无烟煤相比, 煤表面丰富的含氧官能团, 随机分布, 使煤表面形成一层致密的水化膜, 严重阻碍煤与捕收剂的结合和以及气泡矿化作用, 这很好地阐明了低阶煤难浮的原因^[21]。

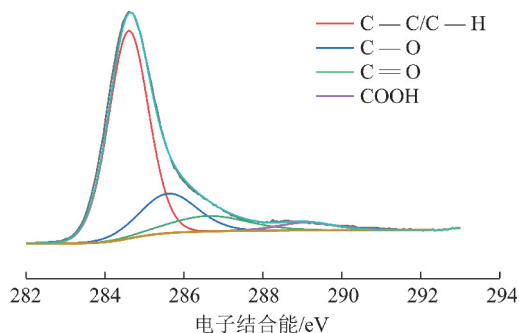


图3 煤样的 C1s 分峰拟合

Fig. 3 C1s peak fitting diagram of coal sample

1.2 试验方法

制备紫外活化柴油作为浮选捕收剂, 具体步骤为: 使用直径 8 cm 的玻璃皿, 取 5~7 mL 柴油铺满玻璃皿底部, 将玻璃器皿置于紫外光垂直照射位置, 处理 3~12 h 后置于试管中超声振荡 1~3 min, 最后装瓶密封, 制得紫外活化柴油。具体参数为: 紫外灯功率 290~310 W, 紫外光波长 380~395 nm; 超声波频率 20~30 kHz。

浮选试验采用 0.5 L XFD-63 单槽浮选机, 充气量为 0.8 L/min, 叶轮转速为 1 800 r/min, 矿浆质量

浓度为 80 g/L。浮选动力学试验流程: 首先将 40 g 煤样 (-0.500 mm) 充分润湿并搅拌调浆 120 s, 加入紫外活化捕收剂后, 继续搅拌 120 s, 随后加入起泡剂, 继续反应 30 s 后, 打开进气阀开始试验, 依次收集 30, 60, 120, 180 和 300 s 的精煤产品 (J1, J2, J3, J4 和 J5) 与尾煤 (W), 分别使用上述制备的 5 种柴油为捕收剂, 在捕收剂用量为 2, 4, 6, 8 kg/t 四个条件下进行浮选动力学试验, 试验流程如图 4 所示。每组试验重复 2 次, 以保证试验数据的准确性。

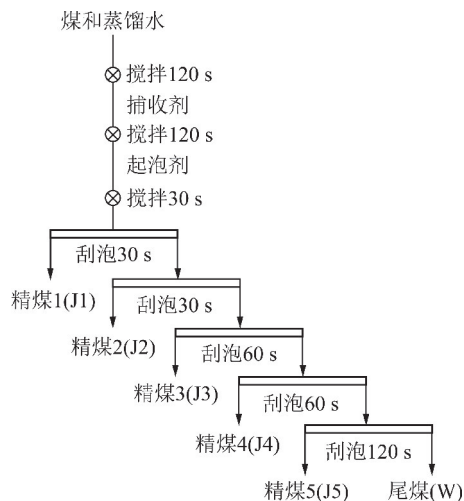


图4 浮选速度试验流程

Fig. 4 Flow chart of flotation speed test

2 结果与讨论

2.1 浮选效果对比

不同紫外活化时间下捕收剂用量对可燃体回收率的影响如图 5(a) 所示。由图 5(a) 可以看出, 不同紫外活化时间的捕收剂呈现出相同规律, 活化时间越长, 可燃体回收率提高越明显。当未紫外活化时, 随着捕收剂用量增加, 可燃体回收率逐渐增大, 分别为 38.8%, 49.6%, 53.9% 和 58.8%; 而当紫外活化 6 h, 捕收剂用量从 2 kg/t 增加到 8 kg/t 时, 可燃体回收率分别为 51.2%, 70.7%, 78.1% 和 90.5%; 当紫外活化 12 h, 随着捕收剂用量从 2 kg/t 增加到 8 kg/t 时, 可燃体回收率分别为 78.7%, 95.0%, 97.1% 和 97.8%。当获得相同可燃体回收率时, 紫外活化柴油药剂消耗量较低。紫外活化时间的延长有利于回收率的提高, 对于高浓度捕收剂作用浮选过程时, 效果更加明显。

不同紫外活化时间下捕收剂用量对精煤灰分的影响如图 5(b) 所示。由图 5(b) 可以看出, 不同紫外活化时间的捕收剂呈现出一致规律, 随着捕收剂用量的提高, 精煤灰分有上升的趋势。紫外活化 3, 6 h 的

柴油,所得精煤灰分整体低于未活化捕收剂产率;活化 9 h 柴油,仅用量为 8 kg/t 时,超出无活化试验所得精煤灰分的 0.4%;与此相对应,活化后柴油,有较强的选择性。通过对比不同捕收剂用量下灰分可以发现,随着捕收剂用量的增大,紫外活化 3,6 h 的柴油所得精煤灰分降低。解决了因煤自身粒度、密度以及煤与脉石共生或者伴生的因素^[22]影响精煤分选过程的问题,提高精煤产品选择性。

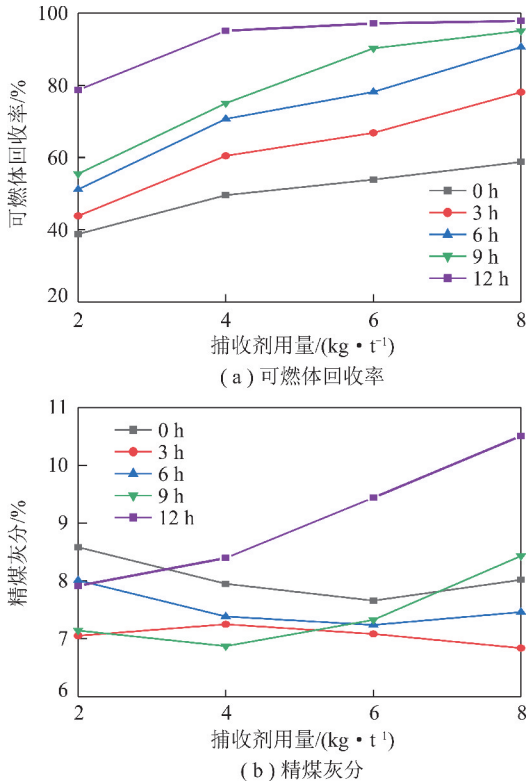


图 5 不同紫外活化时间下捕收剂用量对可燃体回收率和精煤灰分的影响

Fig. 5 Effect of collector dosage on recovery rate of combustible and ash content of clean coal under different ultraviolet activation time

2.2 浮选动力学研究

浮选动力学反应浮选过程与浮选时间之间的关系,也就是浮选进行的速度,其主要研究浮选速率常数 k 即单位时间内的浮选速率的规律,浮选动力学有工业参考价值。浮选速率常数越大,浮选过程进行的越快^[23]。为进一步了解浮选过程,建立适用不同活化时间的动力学模型,对提高低阶煤浮选效率具有积极作用。笔者对捕收剂用量 6 kg/t 时,紫外活化柴油的浮选回收率与浮选时间进行动力学拟合研究。为消除拟合结果偶然性,减少因数据精确度、人为操作等影响因素带来的误差,获得广泛性适用规律,使用 6 种经典浮选动力学模型,其中模型 1~4 为经典模型,模型 5~6 符合本试验使用煤样与试验过程,故对

试验数据进行拟合。其中 ε 为累计可燃体回收率; t 为浮选时间; ε_{∞} 为理论最大可燃体回收率; k 为反应速率常数。 n 阶动力学模型^[24]为

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = (\varepsilon_{\infty} - \varepsilon)^n \quad (0 \leq n \leq 6)$$

模型 1:经典一级动力学模型

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} [1 - \exp(-kt)] \quad (n = 1) \quad (1)$$

模型 2:一级矩阵分布模型

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \frac{1 - \exp(-kt)}{kt} \right] \quad (n = 1) \quad (2)$$

模型 3:经典二级动力学模型

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\infty}^2 kt}{1 + \varepsilon_{\infty} kt} \quad (n = 2) \quad (3)$$

模型 4:二级矩形分布模型

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\ln(1 + kt)}{kt} \right] \quad (n = 2) \quad (4)$$

模型 5:全粒级混合反应模型

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{1}{1 + t/k} \right) \quad (5)$$

模型 6:改进气固黏附模型

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left(\frac{kt}{1 + kt} \right) \quad (6)$$

使用 Origin 软件并进行相关编程,应用非线性曲线拟合工具,输入动力学模型^[25],进行计算,具体步骤为:

(1)将浮选动力学模型转换为 Origin 函数表达式,并定义为非线性曲线拟合工具。

$$\text{模型 1: } y = a_1 [1 - \exp(-b_1 t)]$$

$$\text{模型 2: } y = a_2 \{ 1 - [1 - \exp(-b_2 t)] / (b_2 t) \}$$

$$\text{模型 3: } y = a_3^2 b_3 t / (1 + a_3 b_3 t)$$

$$\text{模型 4: } y = a_4 \{ 1 - \ln(1 + b_4 t) / (b_4 t) \}$$

$$\text{模型 5: } y = a_5 \{ 1 - [1 / (1 + t/b_5)] \}$$

$$\text{模型 6: } y = a_6 (b_6 t / 1 + b_6 t)$$

其中, a 为理论最大可燃体回收率 ε_{∞} , b 为反应速率常数 k ,不同下标参数为对应模型中拟合数值。

(2)参数带入模型,得到拟合曲线,选出拟合度最高的模型。

不同紫外活化时间下精煤浮选动力学拟合分析见表 4。

由表 4 中 6 种模型的精煤浮选动力学拟合结果如图 6 所示, SSE 为误差平方和, R^2 为相关系数平方和,其中当 SSE 接近于 0, R^2 接近于 1 时,表明模型对试验数据的拟合程度越高,模型对实际浮选过程适应性更强。模型 1 对于紫外活化后的柴油作用于浮选

表 4 不同紫外活化时间下精煤浮选动力学拟合

Table 4 Floatation kinetics fitting of clean coal under different ultraviolet activation time

活化时 间/h	动力学 模型	捕收剂用量 6 kg/t				活化时 间/h	动力学 模型	捕收剂用量 6 kg/t			
		ε_{∞}	k	R^2	SSE			ε_{∞}	k	R^2	SSE
0	1	48.885 5	1.426 2	0.970 1	54.087 5	6	4	91.979 8	7.127 2	0.973 1	132.199 2
	2	53.824 6	3.005 6	0.984 6	27.765 0		5	87.814 0	0.342 6	0.977 8	108.985 9
	3	56.998 3	0.030 5	0.990 2	17.749 7		6	87.817 9	2.917 8	0.977 8	108.985 9
	4	61.297 2	3.775 8	0.992 8	13.053 5	9	1	89.966 3	2.358 0	0.999 3	4.499 8
	5	57.000 0	0.575 7	0.990 2	17.749 7		2	95.796 3	5.658 9	0.994 9	31.913 1
	6	57.000 4	1.737 0	0.990 2	17.749 7		3	97.580 8	0.041 0	0.991 8	51.350 0
3	1	64.234 0	1.938 6	0.995 0	15.856 9		4	101.133 2	10.445 1	0.989 2	67.676 8
	2	69.469 4	4.295 7	0.995 4	14.665 4		5	97.577 0	0.250 1	0.991 8	51.350 0
	3	71.737 6	0.038 7	0.992 9	22.495 9		6	97.580 9	3.996 6	0.991 8	51.350 0
	4	75.452 8	6.626 1	0.991	28.610 0	12	1	97.456 8	3.084 3	0.999 6	3.168 5
	5	71.735 4	0.360 5	0.992 9	22.495 9		2	101.963 3	8.489 7	0.995 4	34.343 6
	6	71.738 2	2.773 5	0.992 9	22.495 9		3	102.744 1	0.065 2	0.993 8	46.097 2
6	1	79.272 6	1.959 0	0.993 7	30.783 2		4	104.970 1	19.928 7	0.992 2	58.306 9
	2	85.498 3	4.384 3	0.984 4	76.596 3		5	102.742 4	0.149 3	0.993 8	46.097 2
	3	87.818 0	0.032 2	0.977 8	108.985 9		6	102.744 6	6.698 5	0.993 8	46.097 2

过程中的相关系数平方和 R^2 与误差平方和 SSE 拟合度更高。随着紫外活化时间的延长,模型 1 理论最大可燃体回收率 ε_{∞} 、相关系数平方和 R^2 与浮选速率常数 k 不断增大,表明拟合结果与实际相符合,浮选速度不断加快。随着拟合度的不断提高, R^2 最高可达 99.96% 以上接近 1。随着紫外活化时间逐渐增加,其余模型理论最大可燃体回收率 ε_{∞} 与实际结果相比相差较大,并且最大可燃体回收率超过 100%,说明其收敛速度较低。经典的 1 级浮选动力学模型才能更好的拟合实际浮选过程。由于目前紫外活化捕收剂强化低阶煤浮选过程研究较少,推荐使用经典 1 级浮选动力学模型进行拟合,对于浮选过程研究与选矿生产方面具有重要意义。捕收剂用量为 2 kg/t 的拟合结果与 6 kg/t 拟合结果一致,本文以 6 kg/t 用量为例。由图 6 实际浮选结果与拟合曲线的重合度可以看出,拟合结果与实际的最高可燃体回收率相吻合^[22,26],并且随着紫外照射时间的延长,拟合效果越好^[27]。

当捕收剂用量相同时,活化后浮选速率较活化前有明显提升,随浮选时间的延长,纵坐标对应曲线斜率不断增大,表明经紫外活化后的柴油作为捕收剂可使浮选速率大幅提升,相比于未进行活化的柴油可以提高 1%~2%。精煤反应速率在反应前 2 min 时呈逐渐提高的趋势,在前 1 min 浮选过程中提升最为明显,2 min 后回收率趋于饱和。

2.3 紫外活化柴油强化低阶煤浮选机理分析

紫外光活化柴油强化低阶煤浮选效果显著,紫外线长时间照射易使有机分子的电子受到激发而跃迁,空气中氧气分子转化为臭氧,在氧化作用下柴油生成较多极性官能团^[28],如羧基、羟基、羰基等^[29],这些物质与低阶煤表面极性位点相互作用,产生氢键键合,从而对低阶煤达到疏水改性的效果^[9]。

紫外活化柴油前后的 GC-MS 图分别如图 7 所示,通过对比可知紫外活化前后柴油结构变化相似,使用 MSD Productivity ChemStation 进行数据解析,所得结果中部分含氧官能团分别见表 5、6。经紫外活化后的柴油除链状烷烃、烯烃依旧为主导官能团外,羧基、羟基、羰基等含氧官能团数量明显增多,产生了部分含氧环状化合物,其中醇类物质增加最多,含氧物质占检出物质总量的 27.348%,与未活化柴油相比大幅提高。含氧物质增强柴油的电负性^[30]与极性,其化学性质活泼,通过氢键吸附于低阶煤表面亲水位点^[9],增强低阶煤表面疏水性;同时柴油中非极性物质烷烃、烯烃优先与煤表面非极性位点吸附,2 者共同作用于煤粒不同位点,协同提高精煤回收率。随着紫外活化时间的延长,含氧化合物的总量不断增多,与低阶煤表面相互作用,宏观表现为精煤回收率提高反应速率加快,这与浮选结果、动力学拟合结果吻合。

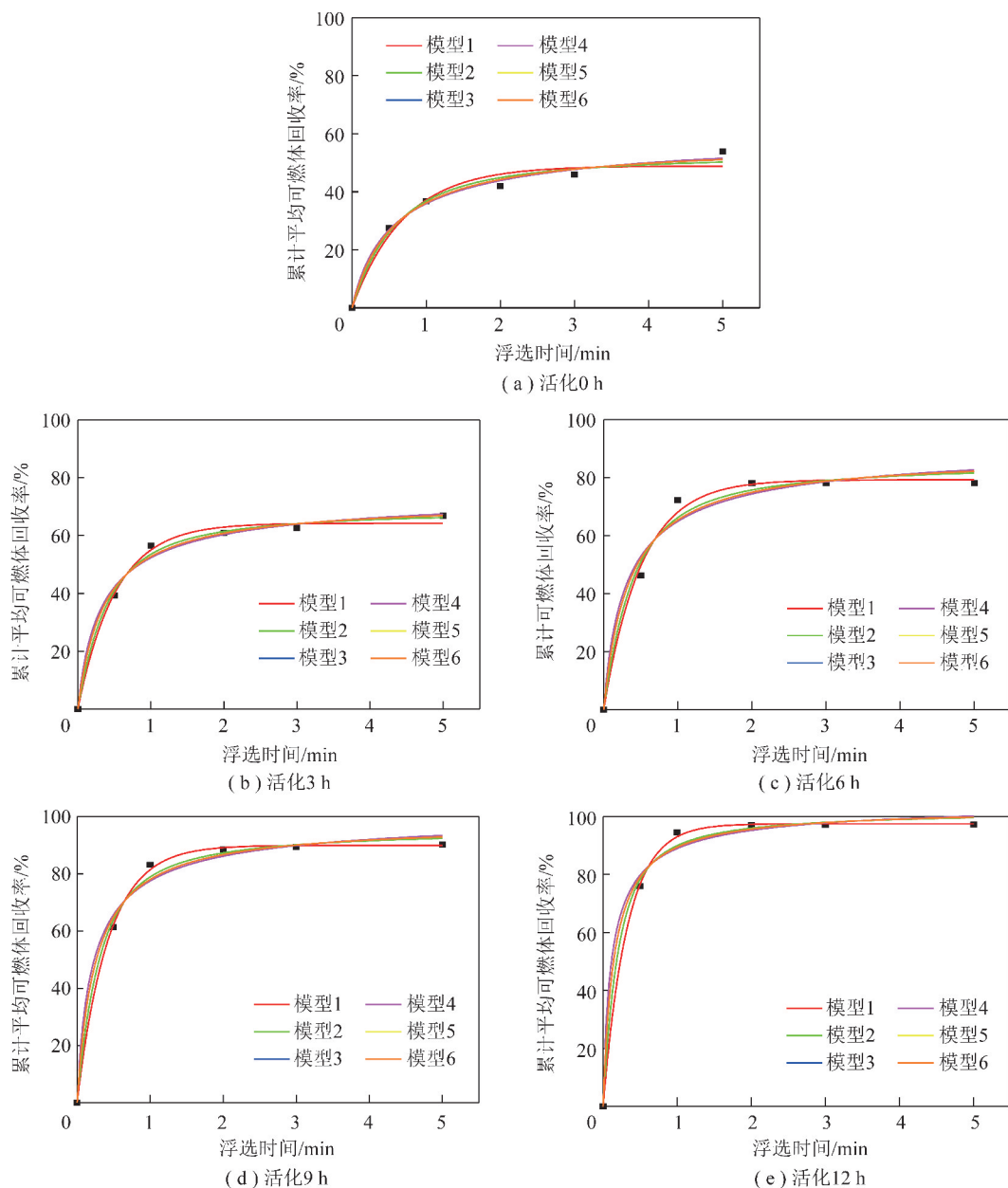


图6 不同活化时间下精煤浮选结果拟合(捕收剂用量 6 kg/t)

Fig. 6 Fitting of flotation results of clean coal under different activation time (collector dosage is 6 kg/t)

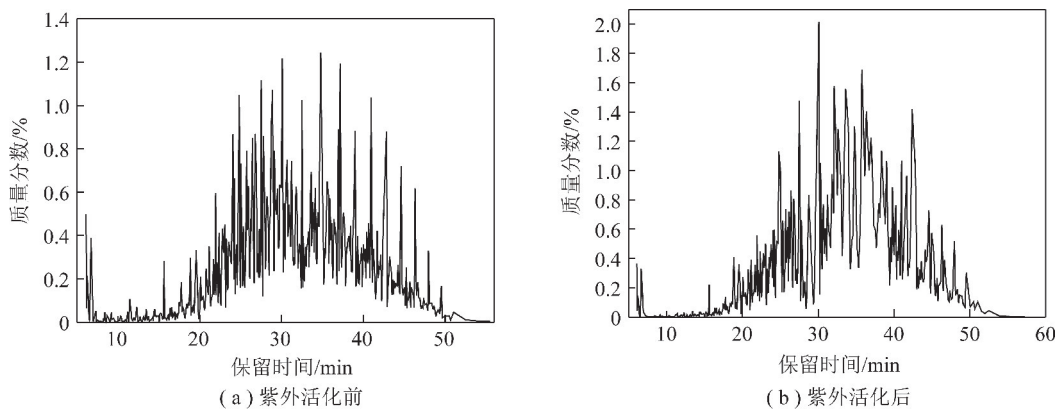


图7 紫外活化柴油前后的 GC-MS 图

Fig. 7 GC-MS after and before ultraviolet activation of diesel oil

表 5 紫外活化前柴油含氧物质

Table 5 Oxygenates in diesel oil before UV activation

出峰时间/min	化学物质	质量分数/%
13.447	2-甲基辛-1-醇	0.062
13.596	壬醇	0.091
14.307	3,7,11-三甲基-1-十二烷醇	0.006
26.205	2-己基-1-癸醇	0.477
38.352	十八醇	0.329
41.219	二十三醇	0.340
41.687	2-辛基十二醇	0.442
43.127	甲磺酸半乳糖	0.229
46.012	二十醇	0.138

表 6 紫外活化柴油后部分含氧物质

Table 6 Oxygenates in diesel oil after UV activation

保留时间/min	化学物质	质量分数/%
7.395	2,2,4-三甲基氧杂环丁烷	0.008
13.442	2-甲基-1-辛醇	0.039
19.915	2-丁基辛醇	0.051
20.778	反式-索布瑞醇	0.325
23.874	反式-4-丁基-苯甲醛	0.413
26.214	十三醇	0.646
27.292	环十二烷甲醇	0.336
29.465	十二烷基琥珀酸酐	0.087
30.312	7-十六碳烯醛	1.051
30.805	十二烷基琥珀酸酐	0.432
32.611	2-己基-1-癸醇	1.285
32.963	富马酸癸基丙酯	0.739
34.322	十二烷基琥珀酸酐	0.374
35.05	2-十八碳基-乙醇	0.494
35.818	7-羟甲基-十七烷	1.573
36.577	1-醇-2-甲基-十六烷	0.500
36.708	10,13-十八碳二烯酸甲酯	0.333
38.359	十八醇	1.136
39.226	十九醇	0.491
39.549	10-氧十八烷酸甲酯	0.546
40.815	2,5-十八碳二烯酸甲酯	0.283
41.349	2-辛基-十二醇	0.564
41.679	2-辛基-十二醇	0.966
43.015	22-二十三碳烯酸	0.189
44.961	二十二醇	0.573

3 结 论

(1) 采用紫外线对柴油进行活化处理,可大幅度提高精煤可燃体回收率,以紫外活化 12 h 为例,当捕收剂用量为 2,4,6 和 8 kg/t 时,可燃体回收率相对于未活化时分别提高了 39.9%, 45.4%, 43.2% 和 39.0%;同时,除活化 12 h 以外,其余紫外活化药剂均可降低精煤灰分,增强浮选选择性。

(2) 针对该煤种特性,模型 1 经典一级动力学模型与柴油实际浮选过程拟合度更高,随着紫外活化时间的延长,拟合度不断提高,最高可达 99.96% 以上,由此经典一级动力学模型为最合适模型。

(3) 捕收剂用量相同时,紫外活化时间的延长,可使浮选速率常数 k 不断提高,相比于未进行活化的柴油,可以提高 1%~2%,浮选过程前 1 min 时提升最为明显,2 min 后回收率趋于饱和。

(4) 紫外活化,使柴油产生更多含氧官能团,增强电负性与极性,使捕收剂分子与低阶煤表面亲水位点通过氢键作用吸附,增强低阶煤表面疏水性;同时,柴油中非极性物质优先与煤表面非极性位点吸附,2 者协同提高精煤回收率。

参考文献 (References):

- [1] 吴广玲,宋书宇,樊民强,等. 油酸基表面活性剂对氧化煤泥浮选的促进作用研究[J]. 矿业研究与开发,2014,34(1):55-57,112.
WU Guangling, SONG Shuyu, FAN Minqiang, et al. Experimental study on promoting effect of oleic-acid-based surfactants on oxidized coal slime flotation[J]. Mining Research and Development, 2014,34(1):55-57,112.
- [2] XIA Yangchao,ZHANG Rui,XING Yaowen,et al. Improving the adsorption of oily collector on the surface of low-rank coal during flotation using a cationic surfactant: An experimental and molecular dynamics simulation study[J]. Fuel,2019,235:687-695.
- [3] 李振,于伟,杨超,等. 低阶煤提质利用现状及展望[J]. 矿山机械,2013,41(7):1-6.
LI Zhen,YU Wei,YANG Chao,et al. Actuality and expectation on upgrading utilization of low-rank coal[J]. Mining & Processing Equipment,2013,41(7):1-6.
- [4] 桂夏辉,邢耀文,王波,等. 煤泥浮选过程强化之一——国内外研究现状篇[J]. 选煤技术,2017,2(1):93-107.
GUI Xiahui, XING Yaowen, WANG Bo, et al. Fine coal flotation process intensification: Part I-A general overview of the state-of-the-art of the related research work conducted both within and abroad[J]. Coal Preparation Technology,2017,2(1):93-107.
- [5] MOXON N T,BENSLEY C N,KEAST Jones R,et al. Insoluble oils in coal flotation: the effects of surface spreading and pore penetration[J]. International Journal of Mineral Processing,1987,21(3-4):261-274.
- [6] 桂夏辉,邢耀文,连露露,等. 煤泥浮选过程强化之三——低阶/氧化煤浮选界面强化篇[J]. 选煤技术,2017(3):87-91,96.
GUI Xiahui, XING Yaowen, LIAN Lulu, et al. Fine coal flotation process intensification-part III: Interface intensification of low-rank and oxidized coal[J]. Coal Preparation Technology,2017(3):87-91,96.
- [7] 于伟,王永田. 神府低阶煤油泡浮选试验研究[J]. 煤炭科学技术,2015,43(10):152-157,76.
YU Wei,WANG Yongtian. Study on oil-bubbles flotation experiment with low rank Shenfu Coal[J]. Coal Science and Technology,2015,

- 43(10):152-157,76.
- [8] 郭梦熊,霍卫东,安征,等.不同挥发分煤的浮选理论与实践[J].煤炭科学技术,1999,27(1):46-48.
GUO Mengxiong, HUO Weidong, AN Zheng, et al. Flotation theory and practice of different volatile coal[J]. Coal Science and Technology, 1999, 27(1): 46-48.
 - [9] CEBECI Y. The investigation of the floatability improvement of Yozgat Ayrdam lignite using various collectors[J]. Fuel, 2002, 81(3):281-289.
 - [10] 丁世豪,邢耀文,夏阳超,等.吡啶类离子液体对低阶煤泥浮选的影响[J].中国科技论文,2019,14(8):862-866,873.
DING Shihao, XING Yaowen, XIA Yangchao, et al. Effect of pyridyl ionic liquids on the flotation of a low-rank coal slime[J]. China Science paper, 2019, 14(8): 862-866, 873.
 - [11] 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):14-16,2.
ZHU Shuquan, XIE Weiwei, HUANG Bo, et al. Application of emulsifying flotation reagent in coal slime flotation[J]. Coal Preparation Technology, 2007(4): 14-16, 2.
 - [12] 解维伟,朱书全,王佳,等.新型乳化浮选药剂在煤泥浮选中的应用[J].选煤技术,2007(2):13-15,72.
XIE Weiwei, ZHU Shuquan, WANG Jia, et al. Application of novel emulsified flotation reagent in coal slime flotation[J]. Coal Preparation Technology, 2007(2): 13-15, 72.
 - [13] XING Yaowen, GUI Xiahui, CAO Yijun, et al. Clean low-rank-coal purification technique combining cyclonic-static microbubble flotation column with collector emulsification[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 153:657-672.
 - [14] 见百熙,梁经栋.紫外光对浮选药剂性能的影响关于自由基在浮选过程中的作用[J].金属学报,1965,8(2):142-148.
JIAN Baixi, LIANG Jingdong. Effect of ultraviolet light on the performance of flotation reagents[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1965, 8(2): 142-148.
 - [15] 桂夏辉,邢耀文,王英伟,等.煤泥浮选过程强化之四——易浮难选煤泥浮选过程特征篇[J].选煤技术,2017(4):92-97.
GUI Xiahui, XING Yaowen, WANG Yingwei, et al. Fine coal flotation process intensification: Part 4-Characteristics of easily floatable hard-to-separate fine coal flotation process[J]. Coal Preparation Technology, 2017(4): 92-97.
 - [16] 牛晨凯,夏文成.低温热解对低阶煤表面疏水性的影响机制及半焦可浮性分析[J].煤炭学报,2018,43(5):1423-1431.
NIU Chenkai, XIA Wencheng. Effect of low-temperature pyrolysis on the surface hydrophobicity of low rank coal and the analysis of floatability of semi-coke[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(5): 1423-1431.
 - [17] 王永田,田全志,张义,等.低阶煤浮选动力学过程研究[J].中国矿业大学学报,2016,45(2):398-404.
WANG Yongtian, TIAN Quanzhi, ZHANG Yi, et al. Kinetic process of low-rank coal flotation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2016, 45(2): 398-404.
 - [18] 李明,夏阳超,王龙武,等.难浮煤表面性质及亲水性研究[J].矿业研究与开发,2019,39(6):109-113.
LI Ming, XIA Yangchao, WANG Longwu, et al. Study on surface characteristics and hydrophilicity of difficult floatation coal[J]. Mining Research and Development, 2019, 39(6): 109-113.
 - [19] WANG Shiwei, TAO Xiuxiang. Comparison of flotation performances of low rank coal in air and oily bubble processes[J]. Powder Technology, 2017, 320:37-42.
 - [20] ZHANG Youfei, XING Yaowen, DING Shihao, et al. Effect of vibration mode on detachment of low-rank coal particle from oscillating bubble[J]. Powder Technology, 2019, 356:880-883.
 - [21] DEY Shobhana. Enhancement in hydrophobicity of low rank coal by surfactants—A critical overview[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 94(1):151-158.
 - [22] 桂夏辉,刘炯天,陶秀祥,等.难浮煤泥浮选速率试验研究[J].煤炭学报,2011,36(11):1895-1900.
GUI Xiahui, LIU Jiongtian, TAO Xiuxiang, et al. Studies on flotation rate of a hard-to-float fine coal[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(11): 1895-1900.
 - [23] 谢广元.选矿学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2001:426-427.
 - [24] 陈子鸣,吴多才.浮选动力学研究之一——矿物浮选速度模型[J].有色金属(冶炼部分),1978(10):28-33.
CHEN Ziming, WU Duocai. Study on flotation kinetics —— a model for flotation velocity of minerals[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1978(10): 28-33.
 - [25] 柳泉洲.低阶煤油泡浮选过程特征及其动力学研究[D].徐州:中国矿业大学,2017:87-93.
LIU Quanzhou. Research on characteristics of oily bubbles flotation process of low rank coal and its floatation kinetics[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017: 87-93.
 - [26] CHEN Songjiang, TAO Xiuxiang, WANG Shiwei, et al. Comparison of air and oily bubbles flotation kinetics of long-flame coal[J]. Fuel, 2019, 236:636-642.
 - [27] CHEN Songjiang, TANG Longfei, TAO Xiuxiang, et al. Exploration on the mechanism of oily-bubble flotation of long-flame coal[J]. Fuel, 2018, 216:427-435.
 - [28] 见百熙,梁经栋.紫外光对浮选药剂性能的影响关于脂肪酸过氧化物的浮选性能[J].金属学报,1965,8(2):149-156.
JIAN Baixi, LIANG Jingdong. The influence of ultraviolet light on the performance of flotation reagent, about the flotation performance of fatty acid peroxide[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1965, 8(2): 149-156.
 - [29] 徐寿昌.有机化学(第二版)[M].北京:高等教育出版社,2014.
 - [30] 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.
LI Qiong, YE Guichuan, ZHU Ming, et al. Collector preparation with waste cooking oil[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(1): 1-4, 10.