

Study on Improving Agglomeration Deashing Properties and Mechanisms of Datong Coal by Alcohol

Baoqing Xiao

Civil & Environment Engineering School, University of Science and Technology, Beijing, China

Email: xiaobq@ces.ustb.edu.cn

Abstract: The methyl and hydroxyl oxygen of Datong coal are abundant, belongs to difficult agglomerated coal quality. Dodecanol is beneficial to agglomeration of Datong coal. Under the optimal process conditions, the ash content of the Datong coal can be reduced from 16.83% to 1.92%. The mechanism of Datong coal agglomerated property improved by dodecanol are studied. The hydrophobicity of Datong coal surfaces are increased by dodecanol, the actions of datong coal with dodecanol are physical adsorption.

Keywords: dodecanol; agglomeration; physical adsorption

醇改善大同煤油团聚脱灰性能及其机理研究

肖宝清

北京科技大学土木与环境工程学院, 北京, 中国

Email: xiaobq@ces.ustb.edu.cn

摘要: 大同煤甲基和羧基氧丰富, 属于难团聚煤种。十二醇改善了大同煤油团聚脱灰性能, 在最佳条件下, 大同煤灰由 16.83% 降至 1.92%。机理研究表明, 十二醇增加了大同煤表面疏水性, 十二醇和煤表面的吸附为物理吸附。

关键词: 十二醇; 油团聚; 物理吸附

1 引言

随着石油资源的枯竭, 为进一步扩大煤代油的范围, 我国已开展了柴油代油品-精细水煤浆的研制。这种煤浆要求煤的灰分小于 2%。目前广泛采用油团聚方法制备超低灰精煤。许多研究表明[1-3], 煤的变质程度对油团聚脱灰具有重要的影响, 变质程度高的煤, 易于团聚, 脱灰率高; 而变质程度低的煤, 团聚效果差, 有时甚至不能团聚。本文选择了难团聚的大同煤, 通过加醇类物质, 改善了大同煤的团聚性, 考察了磨矿细度、矿浆浓度、醇和油的种类及用量对油团聚脱灰的影响。根据含氧官能团计算, 分析了大同煤难团聚的原因, 并通过红外光谱和接触角测定, 探讨了醇改善大同煤团聚性的机理。

2 试验部分

2.1 大同煤性质

Table1 Industrial analysis of Datong coal

compositions	V _d	M _{ad}	V _d	FC _d
content/%	16.83	1.96	28.65	52.56

Table2 Elemental analysis of Datong coal

elements	C	H	O	N
content/%	86.19	4.99	7.34	0.98

2.2 试验内容

1) 大同煤油团聚脱灰

首先将 50 克 2mm 以下在棒磨机磨制, 然后放置一锥形瓶中, 在一定浓度下高速搅拌, 细粒煤逐步成团, 最后采用 100 目筛子煤团和灰分离。

试验中矿浆浓度 10%, 柴油的用量 30% (煤基), 搅拌强度 2000r/min, 十二醇的用量 0.3% (煤基), 自然 pH 值。试验条件如没有特殊说明, 均采用此条件。经过油团聚后, 球团产品与停留在矿浆中的灰分用 0.15 mm 标准筛进行分离。

(1) 煤的粒度

煤的粒度越细, 矿物质愈容易与有机质分离, 越有

利于煤的净化。每次取 50g 煤样倒在棒磨机进行不同时间磨矿，激光粒度仪测定磨矿细度，研究煤的粒度对油团聚脱灰的影响。

(2) 油种类和用量

在油团聚过程中，油的选择是影响脱灰效果的主要因素。油的作用主要体现在以下三方面：一是增强颗粒表面的疏水性；二是在煤颗粒之间形成油桥，增强颗粒团聚的强度；三是作为疏水颗粒的运载工具。试验过程对工业上应用的煤油、柴油进行对比试验研究。

(3) 醇的种类及用量

大同煤是难团聚煤种，加入醇可以改善油团聚过程中煤的成团难易程度，但醇的用量不能过高，否则在煤团聚的同时，一些亲水矿物变得疏水进入球团产品，而影响精煤灰分。试验过程中选择了叔丁醇、辛醇、丙三醇、十二醇及十六醇，但前三种醇油团聚脱灰成团效果不好，只进行了十二醇和十六醇用量对球团产品灰分的影响试验。

(4) 矿浆浓度

在油团聚脱灰过程中，矿浆浓度对油团聚脱灰效果是一个主要的影响因素，试验浓度为 5%-10%。

2) 醇改善大同煤团聚性机理的探讨

(1) 大同煤含氧官能团计算

根据煤的元素分析计算出含氧官能团的分布。

(2) 接触角测定

采用煤粉成型方法测定。取-74 μm 80%粉体 400mg，用加压成型磨具在 500MPa 压力下形成直径 13mm、厚 2mm 具有压光平面的圆柱体试片，试片在饱和食盐水中放置 24 小时供测定用。

(3) 红外光谱测定

根据醇作用前后大同煤表面红外光谱的变化，确定吸附类型，并推断醇在煤表面的吸附模型。

3 结果与讨论

3.1 大同煤油团聚脱灰

1) 煤的粒度

图 1 可以看出煤的粒度对油团聚脱灰有显著的影响。随着煤的粒度降低，球团产品灰分先降低后升高。在煤的粒度 D90 降低到 8.37 μm 时，球团产品的灰分最低为 2.21%；当煤的粒度 D90 从 8.37 μm 降到 5.42 μm 时，球团产品的灰分略有升高。发生以上现象主要是由于煤的粒度从 D90 由 23.26 μm 降低到 8.37 μm 时，煤中矿物质与有机物质解离度增加，使得煤与无机矿物质有效分离，有利于灰分的去除；在煤的粒度降低

到 5.42 μm 时，粒度对矿物杂质与有机物的解离度影响不是很大，但是煤的表面自由能增加，导致矿浆的粘度增加，不利于煤在矿浆中的分散，对煤脱灰产生不利影响。因此在后面试验中选择煤的粒度 D90 为 8.37 μm 。另外煤的粒度 D90 在 5.42~18.17 μm 之间变化时，球团产品的产率变化不是很大，所以在后续试验中只考查球团产品的灰分。

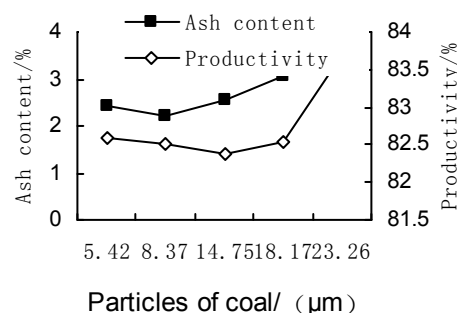


Fig1 Influence to coal ash content and productivity of coal particle

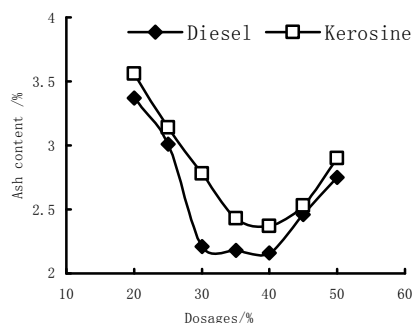


Fig.2 Influence to coal ash content of oil kinds and dosages

2) 油的种类和用量

图2可以看出，随着柴油与煤油的用量的增加，球团产品的灰分先降低后升高。对于煤油来说，当煤油的用量达到煤的比例的35%时，球团产品的灰分达到最低，煤油的用量从煤的35%到40%时，球团产品的灰分基本没有变化，当煤油用量高于煤的40%以后，球团产品灰分随着油的用量的增加而增加；总体上是应用柴油作为团聚剂时，球团产品的灰分总体上比煤油低，在柴油的用量达到煤的30%时，球团产品灰分基本达到最低，灰分为2.18%；因此后序试验采用柴油作为团聚剂，用量控制在30%。

3) 醇的种类和用量

图3可以看出,随着十二醇与十六醇用量的增加,球团产品的灰分随着降低。当十二醇、十六醇的用量达到0.3%时,球团产品的灰分达到最低值,分别为2.21%和2.31%;当醇的用量多于0.3%时,球团产品的灰分也随着醇用量的增加而增加。对比十二醇与十六醇对球团产品的灰分的影响,加入十二醇脱灰的球团产品的灰分比较低,主要是由于两种醇的性质决定的,十二醇的凝固点是23.95℃,而十六醇的熔点是46℃,在相同的条件下,十二醇在柴油中的溶解度比十六醇高,易于分散在矿浆中。因此选择十二醇作为油团聚脱灰过程的辅助成团的药剂,其用量为0.3%。

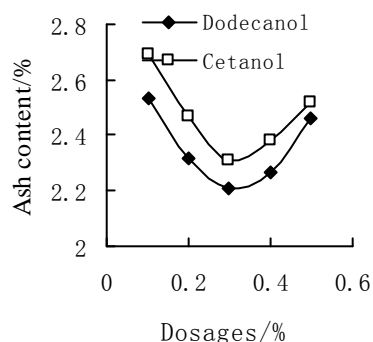


Fig.3 Influence to coal ash content of alcoholic kinds and dosages

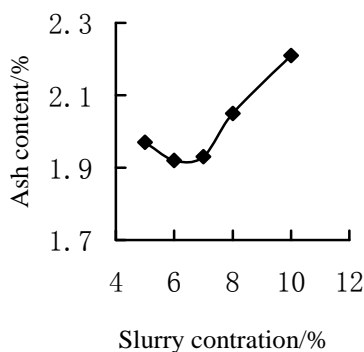


Fig.4 Influence to coal ash content of slurry contraction
矿浆浓度

图4可以看出,在矿浆浓度从5%到7%时,球团产品的灰分从1.97%降低到1.92%;在矿浆浓度从7%升高到10%时,球团产品的灰分又有所增加,灰分增加到2.21%;主要是由于在矿浆浓度低时,因为柴油的用量对煤的比率是不变的,所以柴油在溶液中的单位体积含

量降低,不能有效与煤的颗粒表面碰撞结合,使得球团产品的灰分略有增加;当矿浆浓度增加时,由于单位体积的煤的粒子数目增加,由于煤与矿物颗粒比表面积较大,增加了矿浆的粘度,降低了煤在矿浆中的分散效果,阻碍了煤的颗粒与柴油表面的碰撞,煤颗粒表面不能有效的润湿;同时由于矿浆浓度的增加,单位体积内矿物质的含量增加,矿物颗粒在球团内部夹杂增多,导致最终球团产品的灰分增加。通过以上试验数据分析,确定最佳的矿浆浓度为7%。

3.2 醇改善大同煤团聚性机理探讨

1) 大同煤含氧官能团

根据大同煤的元素分析计算含氧官能团分布。

$$MW = \sum X_i \cdot MW_i \quad (i=C, H, O, N)$$

式中: MW-煤的摩尔分子量; X_i -原子的摩尔分数

$$(X_i = \frac{I_i}{\frac{MW_i}{\left(\frac{C}{12} + \frac{H}{1} + \frac{N}{14} + \frac{O}{16}\right)}}), I_i: \text{原子 } i \text{ 的无水无灰基百分}$$

含量); MW_i -原子 i 的原子量

百碳原子中各种官能团含量为 O_j (j =醚、羰、羟、羧酸), 因此, 总氧量为:

$$O_{\text{总}} = \sum O_j = \frac{100X_o}{X_c}$$

在特定官能团中, 氧官能团量 Z_j 可以由变量 u 校正

$$u = \left(\frac{100X_o}{X_c} \right)^2 \cdot \frac{1}{MW}$$

$$Z_j = 1000j \left(\frac{X_c}{X_o} \right)^2 = 1000j \left(\frac{100X_o}{X_c} \right)^2$$

根据 Amir Attar^[4] 提出的经验公式:

$$Z_{-O} = 17.83u^{-0.6483}$$

$$Z_{C=O} = 2.8138u^{-0.4334}$$

$$Z_{-OH} = 20.83u^{-0.604}$$

$$Z_{-COOH} = 0.1835 + 0.0185u - 0.000119u^2$$

根据以上公式计算出煤中含氧官能团结果如下:

$$\begin{aligned} Z_{-O} &= 6.15 & Z_{C=O} &= 1.38 & Z_{-OH} &= 7.725 \\ Z_{-COOH} &= 0.282 \end{aligned}$$

从煤表面含氧官能团的量可以看出, 大同煤是比较年轻的煤种, 煤表面存在大量的亲水性官能团羟基与

甲氧基, 只在柴油的作用下难于成团。

从煤表面含氧官能团的量可以看出, 大同煤是比较年轻的煤种, 煤表面存在大量的亲水性官能团羟基与甲氧基, 只在柴油的作用下难于成团。

2) 接触角测定

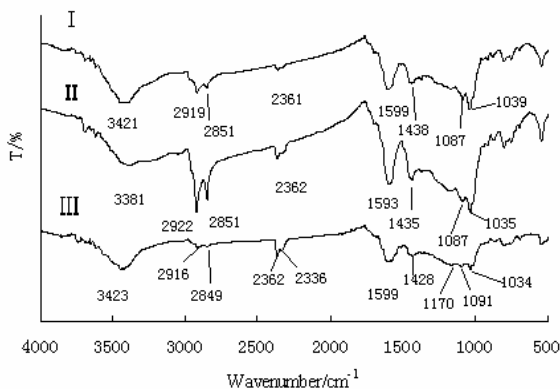
在油团聚过程中, 煤在溶液中的接触角起到了极大作用, 对于一些烟煤, 在煤/油/水三相体系中的接触角达到 70 度可以实现油团聚过程[5]。由表 3 可以看出, 大同煤的接触角 42 度, 十二醇和十六醇作用后接触角分为 75 度和 72 度。所以大同煤只在团聚剂柴油作用下很难成团, 加入十二醇或十六醇后, 大同煤表面疏水性明显增加, 改善了大同煤团聚性。

Table3 Contact angles of coal samples under the different conditions

NO	alcoholic kinds	Contact angles / °
1		42
2	Dodecanol	75
3	Cetanol	72

3) 红外光谱分析

图 5 为十二醇与十六醇作用前后, 大同煤表面的变化情况。



I-煤与十六醇; II-煤与十二醇, III-煤

Fig. 5 Infrared spectrum of pre and post alcohols application to coal samples

在红外谱图中, 加入醇后原煤在 3420 cm^{-1} 左右的吸收峰-OH(或-NH)强度增大, 峰形变宽; 2920, 2850 cm^{-1} 甲基和亚甲基的反对称和对称伸缩振动峰的吸收强度增大。醇中的-OH 与煤中的-OH(或-NH)形成分子间氢键, 同时长碳链裸露在外面, 使煤的疏水性增强。同时, 可以看出在煤与醇作用后, 煤的吸收峰其它波数没有明显的位置移动, 醇与煤表面为物理吸附。

4 结论

1) 十二醇用量 0.3%、柴油用量 30%、搅拌速度 2000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、搅拌时间 20min 和矿浆浓度 7%, 一次油团聚脱灰可使煤的灰分 16.83% 降至 1.92%。

2) 大同煤百碳原子中甲氧基与羟基的含量较高, 分别为 6.15 和 7.725; 大同煤表面接触角 42 度。大同煤亲水基含量高, 难于吸附柴油, 大同煤属于难团聚煤种。

3) 十二醇的加入, 大同煤表面接触角由原来的 42 度提高至 75 度, 显著提高了煤表面的疏水性, 改善了大同煤团聚性; 红外光谱分析证明十二醇与煤表面为物理吸附。

References

- [1] Fu xh,etal.Ultra-fine coal grinding and ultra-clean coal preparation, Journal of China Coal Society,2005.4,VOL30, NO22:19-223
- [2] Li mj,etal.High Efficient Coal Ash Reduction by Oil Agglomeration, Coal Science and Technology,1999 , 4 (4) ;27-28
- [3] QI Jw,etal. Desulphurization and Deashing of Ultrafine Coal Using Selective Bilateral Flocculation, Journal of China University of Mining & Technology,2005.3,VOL34,NO:2157-159.
- [4] A.Attar etal,Funcntial Groups and Hteteroatoms in Coals,Coal Structure , 1982:132-192
- [5] FU wj,etal. Research on affected factors of coal-water balance contact angle, Coal Science and Technology 2002,30 (2):57-59