

# 由地沟油制备羧酸捕收剂强化低阶煤浮选的研究

隋文浩, 刘传霖, 李慧焕, 崔广文

(山东科技大学化学与生物工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:** 由于低阶煤表面含氧官能团的存在, 用传统的非极性油捕收剂无法实现低阶煤泥的有效回收。与使用传统柴油捕收剂对比, 本文在地沟油醇解为生物柴油的基础上进一步合成含有羧酸官能团的捕收剂来强化低阶煤浮选。通过红外光谱分析、核磁氢谱分析、X射线光电子能谱分析和接触角测定进一步分析了捕收剂促进浮选的机理。分别使用羧酸捕收剂、0#柴油与生物柴油对某低阶极难浮选煤样进行浮选实验, 结果表明, 羧酸捕收剂获得的浮选精煤效果最好, 比柴油捕收剂, 精煤产率提升了14.63%, 灰分下降了12.06%。

**关键词:** 低阶煤泥; 地沟油; 含氧官能团; 羧酸捕收剂; 氢键吸附; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.027

中图分类号: TD95 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)01-0185-06

在矿物分选领域中泡沫浮选应用已经有100多年的历史, 是回收细颗粒最有效的方法之一<sup>[1]</sup>, 在煤泥分选中浮选也起着至关重要的作用。预处理会使煤表面性质发生显著变化, 研究人员采用超声波、机械研磨和微波预处理来改善低阶煤的性质, 以促进浮选<sup>[2-3]</sup>, 捕收剂的添加可以提高煤的可浮性, 增强气泡与颗粒的粘附性<sup>[4]</sup>。然而低阶煤表面的亲水官能团被氧化, 传统的非极性油捕收剂不能实现有效吸附<sup>[5]</sup>, 而且低阶煤自身疏水性差, 传统药剂的物理吸附难以得到较好的效果。

国内外学者对用地沟油醇解合成生物柴油作捕收剂进行了大量研究发现<sup>[6-8]</sup>, 生物柴油捕收剂能有效降低精煤灰分, 但精煤产率会随之下降。本文在生物柴油的基础上进一步合成羧酸捕收剂, 并与传统柴油捕收剂进行了对比, 并通过浮选前后煤泥的接触角测定和浮选热力学计算, 为低阶煤泥的浮选应用提供理论支持。

## 1 原煤性质

### 1.1 原煤粒度组成

该实验煤样选自内蒙古鄂尔多斯某选煤厂的褐煤, 煤样的粒度组成见表1, 密度组成见表2。

表1 煤样筛析结果

粒级/mm	产率/%	灰分/%	累计产率/%	累计灰分/%
+0.250	25.19	15.75	25.19	15.75
-0.250+0.178	14.39	31.93	39.59	21.63
-0.178+0.124	17.06	43.42	56.65	28.19
-0.124+0.089	11.80	40.55	68.44	30.32
-0.089+0.074	6.48	37.35	74.93	30.93
-0.074	25.07	29.76	100.00	30.64
合计	100.00	30.64	—	—

根据表1可以看出, 该煤样各粒级灰分在30%左右, 总体灰分不高; 从粒级组成来看, 细粒级含量较多, 比较适用于浮选。

表2 低阶煤煤样浮选速度实验结果

产物	产率/%	灰分/%	精煤累计		尾煤累计	
			产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%
精煤1	14.00	8.17	14.00	8.17	100.00	31.42
精煤2	11.18	8.39	25.18	8.27	86.00	35.20
精煤3	3.60	8.55	28.78	8.30	74.82	39.21
精煤4	0.87	9.26	29.65	8.33	71.22	40.75
尾煤	70.35	41.14	100.00	31.42	70.35	41.14
合计	100.00	31.42	—	—	—	—

收稿日期: 2021-01-19

作者简介: 隋文浩(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事资源综合利用研究。

通信作者: 崔广文(1963-), 男, 副教授, 博士, 主要从事资源综合利用研究。

## 1.2 原煤可浮性

精煤的可燃体回收率是判定煤样可浮性等级的标准, 通过一次粗选多次精选的分步释放实验做出煤样可浮性曲线, 对该煤样的可浮性等级做出科学准确的判定。表 2 为低阶煤煤样浮选速度实验结果, 图 1 为该低阶煤样可浮性曲线。

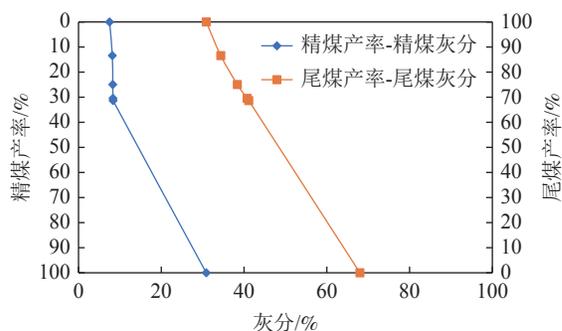


图 1 低阶煤煤样可浮性曲线

Fig.1 Low-rank coal sample floatability curve

由图 1 低阶煤煤样可浮性曲线可知, 当要求精煤灰分为 9.00% 时, 精煤理论产率为 29%~30%, 由可燃体回收率计算公式计算回收率得 38.48%~39.81%, 属于极难浮选煤。

$$E_c = \frac{\gamma_c(100 - A_{d,c})}{100 - A_{d,f}} * 100\% \quad (1)$$

式中:  $E_c$ —浮选精煤可燃体回收率, %;  $\gamma_c$ —浮选精煤产率, %;  $A_{d,c}$ —浮选精煤干基灰分, %;  $A_{d,f}$ —浮选入料干基灰分, %

## 2 实验试剂合成与检测

### 2.1 实验原料与设备

#### 2.1.1 实验材料

制备羧酸捕收剂所需原料: 精制废弃炸油(取自山东科技大学餐厅废弃炸油)和甲醇(分析纯)、浓硫酸(分析纯)。

浮选药剂包括: 0#柴油、生物柴油、羧酸捕收剂和仲辛醇(分析纯)。

#### 2.1.2 实验仪器

药剂合成所需的仪器主要为数显恒温磁力搅拌器、三口烧瓶、冷凝管和旋蒸仪等。

浮选实验及分析设备包括: XFD-1.5 L 单槽浮选机、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线光电子能谱仪、核磁共振仪、DAS100 光学接触角测量仪和 D496L 型微量热计。

### 2.1.3 捕收剂作用原理

羧酸捕收剂主要通过精制地沟油醇解, 逆酯化反应水解得到的中长链羧酸化合物, 羧基中靠近氢原子的氧原子由于电子云密度降低, 对氢原子束缚减弱, 所以氢原子容易电离, 与低阶煤表面的含氧官能团形成弱氢键结合, 消除了含氧官能团的亲水性; 长链的另一端为烷基, 疏水性好, 生成物中还含有酯类和烃类等, 加强了药剂的捕收性<sup>[9]</sup>。

## 2.2 羧酸捕收剂的制备

(1) 根据对餐厅炸油的性质分析, 炸油主要成分除甘油三酯外, 还含有大量游离脂肪酸, 酸值较大, 以氢氧化钠作催化剂容易发生皂化反应, 炸油经过物理提纯后, 采用 2% 的浓硫酸作为催化剂促进甘油三酯与甲醇的醇解反应, 甲醇与餐厅炸油的质量比为 1.2:1, 反应温度为 70 °C。

(2) 反应结束后, 将反应产物移至分液瓶中静置 2 h, 上层为甲醇相, 下层为甘油相, 因为少量甘油溶于上层甲醇相中, 通过水洗的方法去除甘油, 取上层甲醇相于旋转蒸发仪中蒸出多余甲醇, 即为提纯后的脂肪酸甲酯。

(3) 提纯后的脂肪酸甲酯 1:1 加水置于三口烧瓶中以 5% 浓硫酸作为催化剂进行水解反应, 水解产物上层即为目标产物<sup>[10]</sup>。

## 3 实验结果及浮选促进机理探究

### 3.1 浮选实验

实验参照国标 GB/T 4757-2001 进行, 使用 1.5 L 单槽浮选机, 捕收剂分别以 0#柴油、生物柴油和羧酸捕收剂, 仲辛醇作为起泡剂, 刮泡时间为 3 min, 浮选机主轴转速 2000 r/min, 刮泡速度 30 次/min, 浮选充气量为 0.25 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·min)。

首先使用 0#柴油捕收剂做浮选正交实验, 得出较佳药剂用量与药剂比, 在同一参数条件下分别使用生物柴油和羧酸捕收剂对该煤样进行浮选实验, 每种捕收剂平行做 3 次实验, 取平均值。对比实验结果见表 3, 因为煤样变质程度低, 使用传统柴油捕收剂的精煤产率比较低而灰分较高, 生物柴油的选择性稍好, 比柴油浮选精煤灰分降低了 5.54% 的灰分, 但捕收能力略有下降; 羧酸捕收剂捕收能力强, 精煤产率提升了 14.63%, 效果显著, 且选择性好, 精煤灰分下降了 12.06%。

表3 不同捕收剂浮选实验结果  
Table 3 Flotation test results of different collectors

实验编号	捕收剂种类	起泡剂	捕收剂用量/(kg·t <sup>-1</sup> )	药剂比	精煤		尾煤	
					产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%
NO.1	0#柴油	仲辛醇	0.12	10:1	8.27	23.67	91.73	30.08
NO.2	生物柴油	仲辛醇	0.12	10:1	6.91	18.13	93.09	30.13
NO.3	羧酸捕收剂	仲辛醇	0.12	10:1	22.90	11.61	77.10	34.23

### 3.2 接触角测定结果

在煤炭浮选过程中，接触角是其可浮性的重要表征参数，煤炭颗粒的接触角越大，说明其疏水性越好，可浮性越强。采用 DAS100 型光学接触角测量仪测定煤炭颗粒与捕收剂吸附前后的接

触角，其结果见图 2。由接触角对比可以发现，煤炭颗粒在与羧酸捕收剂吸附后接触角增大 13.20°，与柴油吸附后的接触角增大 9.37°，说明煤炭表面吸附药剂后润湿性发生了变化，且吸附羧酸捕收剂后疏水性提高更明显。

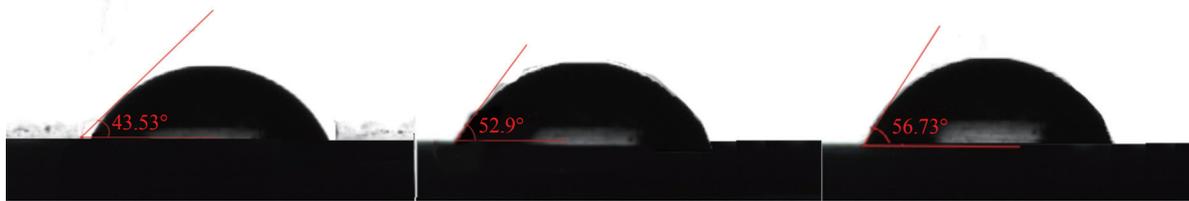


图2 煤炭颗粒与药剂吸附前（左）、与柴油吸附后（中）和与羧酸捕收剂吸附后（右）的接触角测定结果  
Fig.2 Contact angle measurement results of coal particles before adsorption with reagent (left), after adsorption with diesel oil (middle) and after adsorption with carboxylic acid collector (right)

### 3.3 吸附热力学测定结果

吸附热的大小能够表征固-液表面的作用强度，吸附热数值越大，表明着固-液间亲和力越强，捕收剂在煤粒表面上吸附越牢固，更有利于煤粒疏水性的提高<sup>[11]</sup>。传统浮选药剂一般为非极性，在煤表面发生物理吸附，即分子作用力的结果，但分子作用力较弱，且低阶煤表面含氧官能团多，不容易吸附。浮选药剂在煤表面上发生物理吸附的主要作用力为静电吸引作用、范德华

力、疏水力和氢键<sup>[12]</sup>。图 3 为使用 RD496L 型微量热计对捕收剂与低阶煤浮选吸附热的测定，利用 CK2000 微量量热计进行数据处理，润湿热的大小能够表征固-液表面的作用强度，润湿热越大，表明着固-液间亲和力越强，药剂在煤粒表面吸附越牢固，达到平衡时间后对曲线进行积分得到润湿热，柴油润湿热为 0.359 J/g，羧酸捕收剂润湿热为 1.573 J/g，由此可以认为羧酸捕收剂与煤颗粒表面吸附得更牢固。经检测计算可得到羧酸吸附热

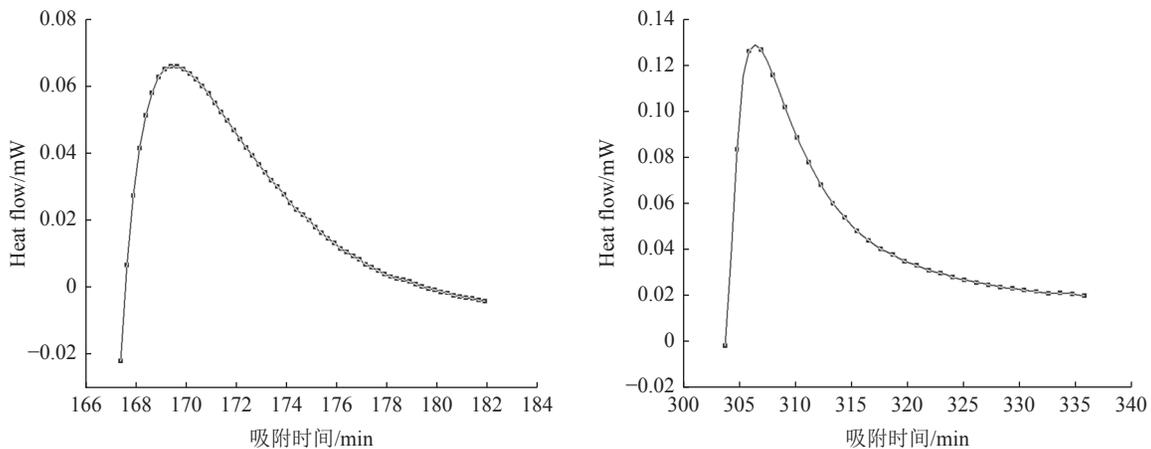


图3 低阶煤与柴油（左）、羧酸捕收剂（右）的吸附热曲线  
Fig.3 Adsorption heat curve of low rank coal with diesel oil (left) and carboxylic acid collector (right)

$\Delta H=28.1418$  kJ/mol, 根据 Von Open B<sup>[13]</sup> 等测定的范德华力、疏水力和氢键引起的物理吸附热范围可以看出, 羧酸捕收剂在低阶煤表面的吸附过程主要受氢键驱动。

### 3.4 羧酸捕收剂的 FTIR (傅里叶红外光谱) 检测及 HNMR (核磁检测) 结果

为探究羧酸捕收剂的官能团结构性质, 对其进行了 FTIR 和 HNMR 检测, 从图 4 可以看出, 吸收频率在  $3695\text{ cm}^{-1}$  附近为 -OH 的伸缩振动; 吸收频率  $2927.413\text{ cm}^{-1}$  和  $2855.278\text{ cm}^{-1}$  应为  $-\text{CH}_2$  和  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动,  $1460.322\text{ cm}^{-1}$  是由  $-\text{CH}_2$  和  $-\text{CH}_3$  的弯曲振动引起的吸收峰;  $1742.37\text{ cm}^{-1}$  附近无其他吸收峰, 为 -COOH 的单体吸收峰, 综合  $3695\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰, 表明药剂中含有羧基官能团;  $1198.542\text{ cm}^{-1}$  为酯的伸缩振动吸收峰;  $975\text{ cm}^{-1}$  和  $725\text{ cm}^{-1}$  可能为烷基和  $-\text{CH}-\text{CH}_2$  的吸收峰<sup>[14]</sup>。

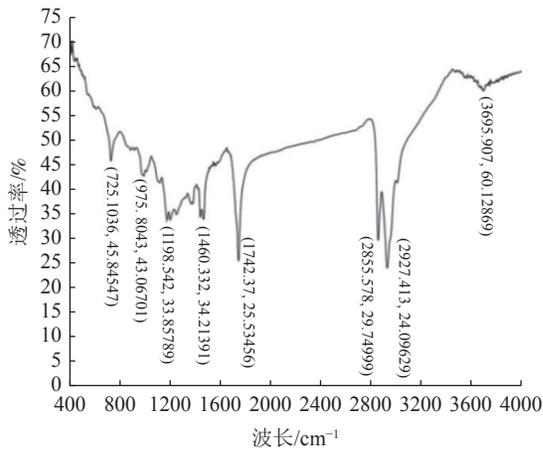


图 4 羧酸捕收剂的 FTIR  
Fig.4 FTIR spectra of carboxylic acid collector

由图 5 中的 HNMR 可以看出:  $9.60 \times 10^{-6}$  为羧基氢信号, 表明药剂中含有羟基或羧酸基团;  $5.31 \times 10^{-6}$  为烯氢信号,  $3.57 \times 10^{-6}$  推测是连氧碳上的氢信号或甲氧基氢信号; 2.27、2.00、1.50 和  $1.25 \times 10^{-6}$  是脂肪碳上的氢信号,  $0.86 \times 10^{-6}$  推测是甲基氢信号, 新药剂中除了极性羧基化合物还有不饱和烷烃和酯等, 具有较强的疏水性。

### 3.5 煤样的 FTIR 分析和 XPS (光电子能谱) 分析结果

图 6 为原煤的 FTIR 分析图, 图 6 中  $3600\text{ cm}^{-1}$  附近为游离的羟基振动, 表明煤中具有亲水性的羟基或羧酸基团;  $2919.217\text{ cm}^{-1}$  处主要代表为不饱和的  $-\text{CH}_2$  反对称伸缩振动, 说明煤中具有不饱

的和或者含芳环的 CH,  $1584.236\text{ cm}^{-1}$  为 C=O 基团, 与  $3620.12\text{ cm}^{-1}$  结合分析, 说明煤中存在羧酸 (-COOH) 基团,  $1383.7\text{ cm}^{-1}$  表示  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动。

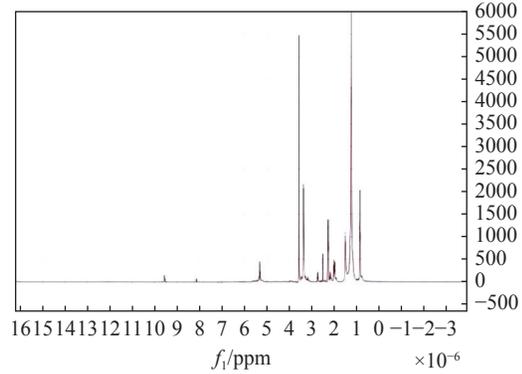


图 5 羧酸捕收剂的 HNMR  
Fig.5 HNMR spectra of carboxylic acid collector

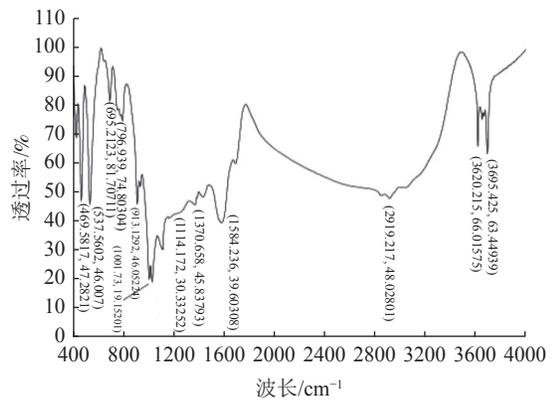


图 6 原煤 FTIR  
Fig.6 Infrared analysis FTIR spectra of low raw coal

浮选精煤进行红外检测, 对比图 6 与图 7, 原煤和精煤主要在波数上的透过率发生较大变化, 由峰面积的变化可以看出官能团含量的改变。在波数为  $3600\text{ cm}^{-1}$  处的峰代表羟基或羧酸羟基的伸缩振动, 精煤在此波数下的峰面积增加, 说明煤样表面的羟基或羧酸羟基的含量增加, 说明浮选过程中羧酸捕收剂通过羟基或羧酸羟基与煤表面发生吸附;  $2919\text{ cm}^{-1}$  为不饱和的  $-\text{CH}_2$  反对称伸缩振动, 说明精煤的不饱和  $-\text{CH}_2$  含量增加; 波数为  $1584.236\text{ cm}^{-1}$  处的峰代表与氢键缔合的羰基以及具有 -O- 取代的芳烃 C=C, 经过浮选得出的精煤在此峰的面积增大, 说明羧酸含氧基团与煤表面的含氧官能团发生氢键缔合作用, 吸附在低阶煤样表面, 有效的掩蔽了煤样表面的亲水区域, 而药剂疏水的一端向外, 从而提高煤粒表面的疏水性<sup>[15]</sup>。

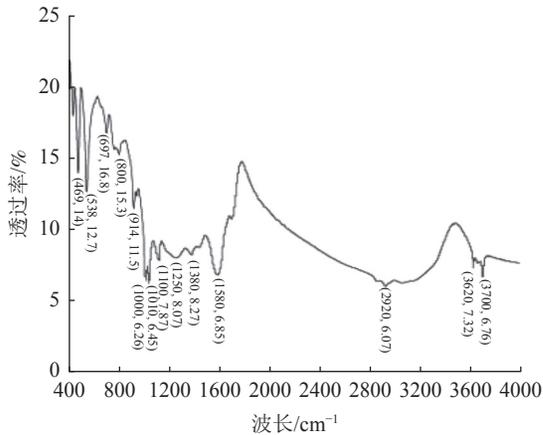


图7 精煤 FTIR

Fig.7 Infrared analysis FTIR spectra of clean raw coal

对原煤和精煤进行 XPS 检测，以检测表面上的 C 和 O 元素含量，检测结果见图 8 和图 9。对比图 8 和图 9 可知，煤样表面的 C 和 O 元素吸收峰发生变化，精煤表面比原煤表面的 C 元素含量增加了 9.78%，而 O 元素含量由 49.21% 减少至 39.43%，说明浮选药剂能与低阶煤表面的含氧官能团结合，提高了低阶煤的疏水性。

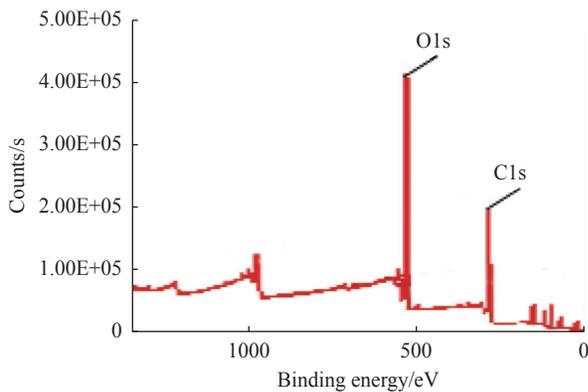


图8 原煤 XPS

Fig.8 XPS spectra of low raw coal

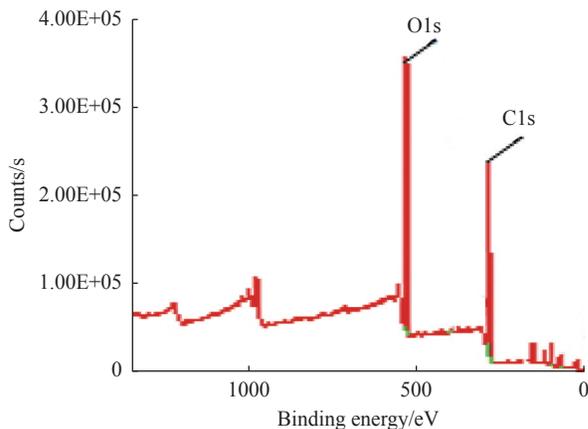


图9 精煤 XPS

Fig.9 XPS spectra of clean coal

## 4 结 论

(1) 本文以地沟油与甲醇为原料，首先通过醇解反应制得生物柴油，然后通过催化剂使生物柴油进一步分解合成一端为羧基官能团的新型药剂，羧基官能团分子半径小，羧基中的共用电子对偏向于氧原子，使氢原子容易电离，针对低阶煤的表面特性，羧酸捕收剂含有羧基官能团，与低阶煤表面的官能团形成弱氢键结合，增强了低阶煤的疏水性，与传统药剂相比，在相同药剂用量条件下，精煤产率提高了 14.63%，灰分降低了 12.06%，效果显著。

(2) 由羧酸捕收剂结构性质的分析可知，新型捕收剂主要成分为中长链羧酸，生成物中还含有酯类和烃类等，具有较好的疏水性；XPS 结果表明，本次实验所使用的煤样中含有大量的含氧基团，影响了煤泥的可浮性，浮选之后的精煤表面上 O 元素含量降低了 9.78%，而且精煤接触角比原煤增大了 13.20°，比柴油捕收剂增大 9.37°，这说明新型捕收剂可以作用于煤表面含氧官能团，提高其疏水性，效果优于柴油。

(3) 从浮选热力学来看，新型捕收剂与低阶煤的结合受氢键驱动，相对于传统药剂吸附热更大，且为自发不可逆过程，与煤表面的结合力更大，捕收能力更强。

## 参考文献：

[1] 商林萍, 石磊, 王艳. 青海某银矿浮选试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):62-64.  
SHANG L P, SHI L, WANG Y. Experimental study on flotation of a silver ore in Qinghai[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):62-64.

[2] 黄秀兰, 普婧, 康娟雪, 等. 微波干燥软锰矿机理研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):194-198.  
HAUNG X L, PU J, KANG J X, et al. Mechanism of microwave drying pyrolusite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):194-198.

[3] Ahmed, Hussin AM, Drzymala, et al. Upgrading difficult-to-float coal using microemulsion[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2012, 29(2):88-96.

[4] 朱一民. 2019 年浮选药剂的进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):1-17.  
ZHU Y M. Development of flotation reagent in 2019[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):1-17.

- [5] Gui Xiahui, Xing Yaowen, Wang Tingxia, et al. Intensification mechanism of oxidized coal flotation by using oxygen-containing collector  $\alpha$ -furanacrylic acid[J]. *Powder Technology*, 2017, 305:109-116.
- [6] 康永锋, 史华进, 赵子琦, 等. 超声波辅助水油直接酯交换法制备生物柴油[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(7):71-73.
- KANG Y F, SHI H J, ZHAO Z Q, et al. Preparation of biodiesel by ultrasonic-assisted direct transesterification of trapped oil[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(7):71-73.
- [7] 艾亚妮, 王介妮, 赵维娜, 等. 利用乙醇制备地沟油生物柴油的应用前景[J]. *材料导报*, 2014, 28(13):46-51.
- AI Y N, WANG J N, ZHAO W N, et al. Application prospect of preparation of waste oil biodiesel using ethanol[J]. *Materials Review*, 2014, 28(13):46-51.
- [8] 李玉芹, 曾虹燕. 酯交换法制备生物柴油研究[J]. *湖南理工学院学报(自然科学版)*, 2005, 14(3):51-54.
- LI Y Q, ZENG H Y. Study on preparation of biodiesel by transesterification[J]. *Journal of Hunan University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2005, 14(3):51-54.
- [9] 康倩楠. 两渡氧化煤的表面性质及浮选机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- KANG Q N. Surface properties and flotation mechanism of Liangdu oxidized coal[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [10] 王海京, 杜泽学, 高国强. 近/超临界醇解制备生物柴油的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2017(6):35-38.
- WANG H J, DU Z X, GAO G Q. Research on preparation of biodiesel by near/supercritical alcoholysis[J]. *Petroleum Refining and Chemical Industry*, 2017(6):35-38.
- [11] 崔广文, 王京发, 王乐明, 等. 新型煤泥浮选自乳化捕收剂 SEC 的应用研究[J]. *选煤技术*, 2014(3):6-8.
- CUI G W, WANG J F, WANG L M, et al. Application of a new type of slime float selected from emulsification collector SEC[J]. *Coal Preparation Technology*, 2014(3):6-8.
- [12] 孙乾予, 印万忠, 朱张磊, 等. 丁基钠黄药浮选斑铜矿的吸附热力学和动力学研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(4):121-126.
- SUN Q Y, YIN W Z, ZHU Z L, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of bornite by sodium butyl xanthate flotation[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)*, 2019, 40(4):121-126.
- [13] Oepen B. Von, K Rdel W., Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106[J]. *Chemosphere*, 1991, 22(3-4):285-304.
- [14] 田全志. 含氧捕收剂在低阶煤浮选中的应用研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017.
- TIAN Q Z. Application of oxygen-containing collectors in low-rank coal flotation[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017.
- [15] 郑云婷. 低阶煤表面性质研究与浮选药剂的筛选[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017.
- ZHENG Y T. Research on surface properties of low-rank coal and screening of flotation reagents [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017.

## Study on Low Rank Coal Flotation Enhancement by Carboxylic Acid Collector Prepared from Gutter Oil

Sui Wenhao, Liu Chuanben, Li Huihuan, Cui Guangwen

(College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong, China)

**Abstract:** Traditional non-polar oil collectors cannot achieve high recovery of low-rank coal because of the presence of oxygen-containing groups at coal surface. Compared with the traditional diesel collector, the collector containing carboxylic acid functional groups was further synthesized to enhance the flotation of low rank coal based on the alcoholysis of waste oil into biodiesel. The mechanism of collector promoting flotation was further analyzed by infrared spectroscopy, nuclear magnetic hydrogen spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurement. Carboxylic acid collector, 0# diesel oil and biodiesel were used to carry out flotation tests on a low-level extremely difficult coal sample. The results showed that the carboxylic acid collector had the best flotation effect on clean coal. Compared with diesel collector, the yield of clean coal increased by 14.63%, and the ash content decreased by 12.06%.

**Keywords:** Bituminous coal slime; Gutter oil; Oxygen-containing functional groups; New agents; Hydrogen bond adsorption; Flotation