

煤炭加工与环保

影响超声乳化柴油捕收剂稳定性的试验研究

阮继政, 冯 莉, 苟远诚, 张洪滨, 宋玲玲

(中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 针对目前传统煤泥浮选药剂价格高、用量大、难分散、选择性差等问题, 采用超声方法制备了乳化柴油捕收剂, 研究了亲水亲油平衡值 (HLB)、乳化剂用量、油水质量比、助乳化剂、超声时间等因素对乳化柴油稳定性的影响, 并利用浮选试验验证了乳化柴油的浮选性能。稳定性试验结果表明最优单因素条件如下: 亲水亲油平衡值为 13, 复配乳化剂中失水山梨醇单油酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯、三乙醇胺油酸皂、十二烷基硫酸钠的质量比 10: 5: 2: 3, 混合乳化剂用量 1.2% (质量分数), 柴油与水质量比 3: 7, 助乳化剂正丁醇的用量 5% (质量分数), 超声时间 7.5 min。当精煤产率相同时, 乳化柴油的油耗量仅为柴油的 30%, 当药剂用量相同时, 乳化柴油的精煤产率与柴油的基本相同, 但精煤灰分比柴油低 0.4%。

关键词: 超声; 乳化柴油; 稳定性; 捕收剂

中图分类号: TD94 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336 (2011) 02-0106-05

Experiment Study on Stability Affected to Ultrasonic Emulsified Diesel Collector

RUAN Ji-zheng, FENG Li, GOU Yuan-cheng, ZHANG Hong-bin, SONG Ling-ling

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Due to the high prices, large dosages, difficult dispersing, poor selectivity and other problems of the present traditional slime floatation reagents, the ultrasonic method was applied to prepare the emulsified diesel collector and to study the hydrophilic and lipophilic balance value, the emulsifier dosage, the oil and water percentage, co-emulsifier, the ultrasonic time and other factors affected to the stability of the emulsified diesel. The floatation performances of the emulsified diesel were verified with the floatation experiment. The stability experiment results showed the optimization single factors conditions as follows, the hydrophile-lipophile balance value was 13, the quantity rates of the sorbitan monooleate, the polyoxyethylene sorbitan monooleate, the triethanolamine oleic soap and sodium lauryl sulfate were 10: 5: 2: 3 individually to mixed emulsifier, the mixed emulsifier dosage was 1.2% (quantity fraction), the quantity rate of the diesel and water was 3: 7, the co-emulsifier n-butyl alcohol dosage was 5% (quantity fraction) and the ultrasonic time was 7.5 min. When the clean coal production rate was the same, the dosage of the emulsified diesel would be only 30% of the diesel. When the dosage was the same, the clean coal production rate of the emulsified diesel would be the same to the diesel, but the ash content of the clean coal would be 0.4% lower than the diesel.

Key words: ultrasonic; emulsified diesel; stability; collector

浮选是利用煤中含碳矿物的疏水性, 将煤和天然矿物分开。随着我国采煤机械化程度的提高以及工业矿床向贫、细、杂的方向发展^[1-2], 细粒煤泥在入选原煤中的比例不断增加, 捕收剂的用量也势必增加。目前, 在煤泥浮选中广泛采用非极性烃类油作为捕收剂, 如煤油、轻柴油和改性煤油等, 占煤泥浮选捕收剂的 80% ~ 90%^[3]。由于非极性烃

类捕收剂具有在水中分散差、药耗高、选择性差、价格高等特点, 制约了烃类捕收剂的发展和应用。但通过对药剂的乳化可以加速液滴在水中的分散^[4-6], 有利于药剂与矿物迅速碰撞, 选择性吸附在矿物表面, 增强精矿的可浮性。

乳液稳定性是乳液承受外界因素对其破坏的能力, 是乳化柴油最重要的性能指标之一。在柴油乳化过程中, 乳液的配方和工艺决定了乳液胶粒的表面状态, 进而决定了乳液的稳定性。在乳化柴油贮

存及使用过程中, 其稳定性还受机械作用、高温、稀释和放置时间等因素影响。截至目前制备稳定性好, 粒径小的乳化柴油仍是该领域需要攻克的难题。基于此, 以柴油, 自来水为原料, 使用非离子及阴离子表面活性剂为乳化剂, 小分子醇为助乳化剂考察了乳化剂的配比、用量、油水质量比、超声时间、助乳化剂种类等对乳液稳定性的影响, 并采用制备的乳化柴油进行了浮选试验, 考察了乳化柴油的浮选性能和选择性能。

1 试 验

1.1 原料及仪器

试验用试剂有: 柴油、失水山梨醇单油酸酯 (Span80) (化学纯)、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯 (Tween80) (分析纯)、三乙醇胺油酸皂 (化学纯)、十二烷基硫酸钠 (分析纯) 以及分析纯甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、1, 2-丙二醇, 丙三醇、正丁醇、正戊醇。

主要仪器有: VCX605 型超声波细胞破碎仪、JJ-1 型定时电动搅拌器、电子天平。

1.2 乳化柴油捕收剂的制备

将水溶性表面活性剂 (十二烷基硫酸钠) 溶于水中; 油溶性表面活性剂 (Span80、Tween80、三乙醇胺油酸皂) 溶于柴油中 (低速搅拌, 使之混合)。将二者的混合溶液在 3 000 r/min 下搅拌 5 min 进行预乳化, 然后将液体进行超声乳化, 即得到乳化柴油捕收剂。

1.3 乳化柴油类型的鉴定

采用稀释法鉴定制备乳液的类型。将数滴乳液滴入自来水中, 若在水中立即分散开则为 O/W 型乳液, 否则为 W/O 型乳液。经鉴定所制备乳液均为 O/W 型乳液。

1.4 稳定性试验

离心作用是利用加速重力向乳液施加负载的一种方法, 利用离心方法对乳液稳定性进行测试比一般传统方法简捷、高效^[7]。室温时, 将一定体积 V_1 的柴油乳液加入离心管中, 在 3 000 r/min 下离心 30 min, 离心后取出离心管放置于试管架上, 静置 20 min 观察离心管中乳液的相变化情况。采用离心管中留下的乳液体积 V_2 与加入乳液体积 V_1 的比值表征乳液的离心稳定性, 用 S 表示, 其值越大, 表示乳液的稳定性越好。

1.5 浮选效果试验

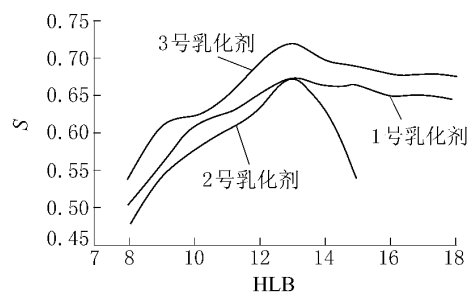
采用 1.5 L 实验室用单槽浮选机, 按照 GB/T 4754—2001 《煤粉 (泥) 实验室单元浮选试验方法》所规定的标准程序进行浮选试验和对比试验。试验煤样取自河南安阳, 浮选入料粒度 0 ~ 0.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 亲水亲油平衡值对乳化柴油稳定性的影响

表面活性剂分子中亲水和亲油基团对油或水的综合亲和力称为亲水亲油平衡值 (hydrophile - lipophile balance, HLB)。HLB 低, 表示分子亲油性强, 易形成 W/O 型乳液的乳化剂; HLB 越大, 亲水性越强, 越容易形成 O/W 型乳液。HLB 在 3 ~ 6 的表面活性剂适合作 W/O 型乳化剂, HLB 在 8 ~ 18 的表面活性剂, 适合用作 O/W 型乳化剂^[8]。

制备乳液时, 将 Span80、Tween80、三乙醇胺油酸皂与十二烷基硫酸钠 4 种表面活性剂按照相应比例加入, 使之 HLB 为 8 ~ 18。乳化剂加入量为液体总量的 1.0% (质量分数), 超声时间 5 min, 油水质量比 1: 3, 离心后测定乳液的稳定性, 结果如图 1 所示。



1 号乳化剂—Span80 + 十二烷基硫酸钠; 2 号乳化剂—Span80 + Tween80 + 三乙醇胺油酸皂; 3 号乳化剂—Span80 + Tween80 + 三乙醇胺油酸皂 + 十二烷基硫酸钠

图 1 乳化剂 HLB 值对乳液稳定性影响

从图 1 可以看出, 在油水质量比为 1: 3 时, HLB 在 13 时所制得的柴油乳液的稳定性最好。在三组乳化剂中, 使用 3 号乳化剂制备的乳液稳定性最好, 其 Span80、Tween80、三乙醇胺油酸皂、十二烷基硫酸钠的质量比为 10: 5: 2: 3。这是由于 Span80、Tween80 和三乙醇胺油酸皂为非离子型表面活性剂, 并且 Span80 与 Tween80 具有相同亲油基团, 它们复配使用时协调性好, 乳化效果比较好。而在非离子型乳化剂体系中添加少量的离子型

表面活性剂,促使表面活性剂之间协同作用,使得乳液的表面张力降低,临界胶束浓度减小,表面活性增加,从而提高乳化效果。因此该试验选择 3 号乳化剂,并选择 HLB 为 13。

2.2 乳化剂添加量对乳化柴油稳定性影响

乳化剂的加入量是决定乳液稳定性的关键因素。乳化剂加入量过少时不利于乳液的稳定,加入量过多造成资源的浪费,增加乳液成本。试验过程中确定使用 3 号乳化剂,其 HLB 为 13,超声时间为 5 min,油水质量比为 1:3,不同乳化剂用量对乳液稳定性的影响结果如图 2 所示。

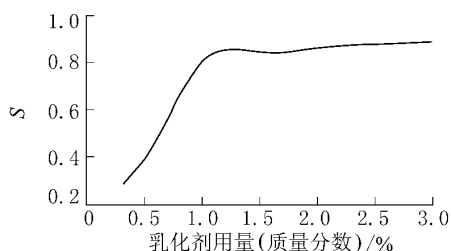


图2 乳化剂用量对乳液稳定性的影响

由图 2 可知,随着乳化剂用量的增加乳液的稳定性逐渐加强。乳化剂浓度较低时,界面上吸附的分子较少,界面张力降低较少,同时在界面上吸附形成的界面膜强度较差,乳化柴油稳定性较差。乳化剂浓度增高时,膜的强度较好,乳液稳定性也较好。乳化剂的加入量为 1.2% (质量分数) 时乳液稳定性约为 0.85,再增加乳化剂的加入量对乳液稳定性影响不大。这是由于混合型表面活性剂形成的复合膜中,乳化剂分子已经能够紧密地排列形成强度较高的膜,不易破裂,使之形成的乳化柴油稳定性达到最优值。

2.3 油水质量比对乳化柴油稳定性影响

制备乳液过程中,油水质量比对乳液的稳定性有着重要的影响。在 HLB 为 13,乳化剂用量为 1.0%,超声 5 min,不同的油水质量比条件下,测定乳液的稳定性,结果如图 3 所示。

从图 3 可看出,在油水质量比为 3:7 时乳化效果较好。这是由于含油量较少时,水含量明显偏大,形成的乳液微粒很小,离心后乳粒都集中在上层,水在下层,乳液稳定性较低;含油量较高时,超声乳化后发现油水质量比超过 7:13 时,乳液表层有一层油层未被乳化,油层的厚度随着油含量的增加而增加,这是由于油含量过多时,水对油的包

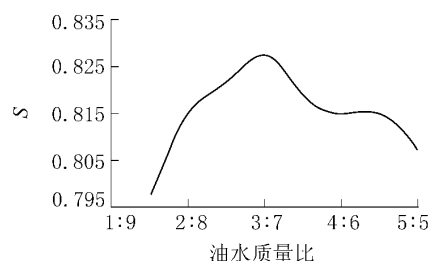


图3 油水质量比对乳液稳定性影响

裹能力下降。离心后含油量较多的乳液上层有明显的油层出现,虽然离心析出的水较少,但总的来说乳液稳定性也较低。

2.4 超声时间对乳化柴油稳定性影响

由于乳液体系的不稳定性,在两相混合乳化过程中存在乳滴的聚结和沉降的过程,因此超声时间对乳液稳定性有着一定的影响,时间过长或过短都不利于乳液的稳定。该试验定义超声时间为油水预乳化后进行超声作用的实际时间。在乳化剂的用量为 1.0%,掺水量为 75%,超声时间分别为 3、5、7、9、11、13、15、17 min 下制备不同的乳液,测定其稳定性,结果如图 4 所示。

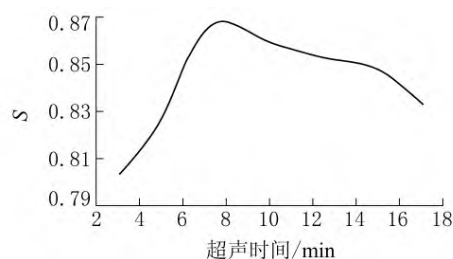


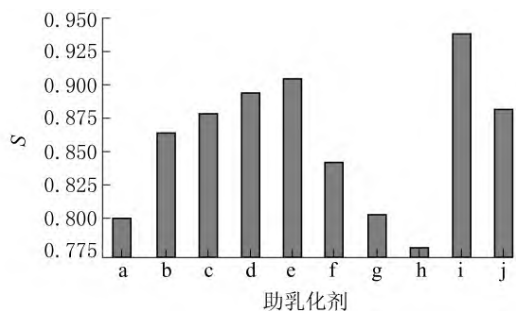
图4 超声时间对乳液稳定性影响

由图 4 可知,在不同的超声时间下乳液存在最佳的稳定值。超声时间过短时,能量不足,乳液颗粒不能得到较好的破碎,不能很好地分散于水中,乳液稳定性差;超声时间过长时,导致乳液温度上升,这会加快乳液分散相重新凝聚的速度,使乳液的不稳定性增加。在该试验条件下最佳超声时间为 7.5 min。超声作用时,乳液内部小液滴之间会发生相互碰撞、聚结和超声破碎作用,只有当这几种作用达到平衡,乳滴的平均粒径才会趋于平衡,因此超声作用的最佳时间为这几种作用的平衡时间。

2.5 助乳化剂种类对乳化柴油稳定性影响

配制柴油乳液时,不可缺少助乳化剂。助乳化剂吸附在油水界面可进一步降低界面张力,增强界面膜的流动性,减少乳液形成所需的弯曲能^[9]。

助乳化剂通常是中等链长的双亲化合物, 如醇、酸、酮、胺等, 其中醇是应用较为广泛的。试验使用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇、1, 2-丙二醇、丙三醇、正丁醇和正戊醇作为助乳化剂, 在乳化剂用量为 1.0%, 超声时间 5 min, 油水质量比 1: 3, 助乳化剂添加量为 5.0% 时制备各种乳液并比较其稳定性, 结果如图 5 所示。



a—空白试验; b—甲醇; c—乙醇; d—正丙醇; e—异丙醇; f—乙二醇; g—1, 2-丙二醇; h—丙三醇; i—正丁醇; j—正戊醇

图5 助乳化剂对乳液稳定性影响

由图 5 可知, 加入正丁醇制备的乳液稳定性最好, 加入一元醇所得乳液稳定性较多元醇的好。这可能是由于单醇一端是羟基一端是链烃, 它能够高效地吸附在油水界面上, 与乳化剂分子之间形成紧密的定向排列结构, 致使油水界面处形成密实的包裹层, 更有利于乳液的稳定。随着碳链增长, 醇在水中溶解度下降, 在柴油中溶解度增加。乙醇在水中溶解度大, 在界面层上吸附量低, 增溶油量小。正戊醇在柴油中溶解度大, 在界面层上吸附量也低, 增溶油量也小。正丁醇在水和柴油中溶解总量最低, 在界面层上吸附量最多, 增溶油量最大。醇碳链的支链化程度也影响增溶水量, 支链越多, 空间位阻越大, 界面膜流动性越差, 增溶油量越小。

2.6 助乳化剂添加量对乳化柴油稳定性影响

醇的存在使得胶团容易生成, 临界胶束浓度降低。但醇含量高时水中的醇易通过氢键与水分子结合, 有破坏水结构的作用, 使乳化剂吸附于油水表面及形成胶团的趋势减小, 临界胶束浓度有升高的趋势。因此醇的用量对乳液稳定性有较大的影响。

试验使用正丁醇作为助乳化剂, 并考察了在不同油水质量比下正丁醇用量对乳液稳定性的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 添加正丁醇后乳液的稳定性有明显改善, 尤其是在油水质量比较小的时候,

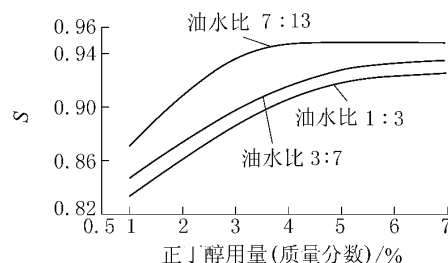


图6 正丁醇加入量对乳液稳定性影响

而油水质量比增大时正丁醇对乳液稳定性的影响不大。正丁醇用量为 5% 时, 醇对乳化剂的增容效果达到最佳值, 再增加正丁醇的用量, 乳液稳定性基本保持不变。

2.7 浮选效果试验

为了验证乳化柴油的浮选效果, 进行了小浮选试验。煤样来自河南安阳, 使用 XFD 型 1.5 L 单槽浮选机。矿浆质量浓度为 100 g/L, 起泡剂为仲辛醇, 用量为 151 g/t; 柴油、乳化柴油不同用量时, 测得的精煤产率和精煤灰分如图 7 所示。

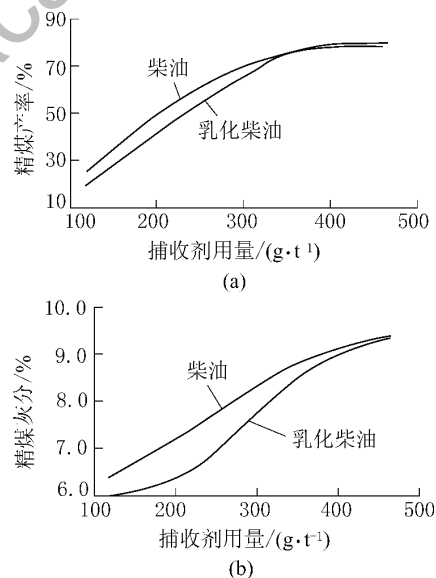


图7 捕收剂量与精煤产率、精煤灰分的关系

由图 7 可知, 随着 2 种捕收剂用量的增加, 精煤产率和灰分均增加, 使用柴油的精煤灰分始终比乳化柴油的精煤灰分高。药剂用量低于 348 g/t 时, 使用柴油捕收剂得到精煤产率较高; 药剂用量高于 348 g/t 时, 使用乳化柴油得到精煤产率较高; 药剂用量为 348 g/t 时, 使用乳化柴油与柴油得到的精煤产率都约为 75%, 但乳化柴油的精煤灰分比柴油的低 0.4%。因此乳化柴油能够选择性地吸附在煤的表面, 提高精煤的疏水性, 捕收性能与选择

性能均比柴油的好。

3 结 论

1) 使用 Span80、Tween80、三乙醇胺油酸皂、十二烷基硫酸钠复配得到的乳化剂,在其质量比为 10: 5: 2: 3, HLB = 13 时所得乳液稳定性最好。在上述条件下,其他最优单因素条件分别为乳化剂用量 1.2% (质量分数),超声时间 7.5 min,油水质量比为 3: 7 时乳液较稳定。

2) 使用小分子醇作为助乳化剂,正丁醇效果最好,加入量为 5% 时所得乳化柴油较稳定。

3) 在乳化药剂用量为 348 g/t 时,柴油与乳化柴油浮选得到的精煤产率基本相同,约为 75%,但乳化柴油油耗量只是柴油的 30%。试验研究表明乳化柴油的捕收性能与选择性能均优于柴油,节油效果明显。

参考文献:

- [1] 徐初阳,聂容春,唐明康. 高效复合选煤浮选药剂的研究 [J]. 煤炭科学技术, 2003, 31 (6): 11-13.
- [2] 周弘文, 元欣, 刘丙顺. 煤用乳化捕收剂的浮选效果 [J].

(上接第 83 页)

大的脆性原因,为目前煤矿应急救援系统查找薄弱环节找到了有效的方法。

3) 应当不断地从外界引入新的技术和方法等,降低煤矿应急救援系统各子系统的脆性熵值,提高煤矿应急救援系统的稳健性和可靠性,提升应急救援的能力。

参考文献:

- [1] 韦琦,金鸿章,郭健. 复杂系统崩溃的脆性致因的研究 [J]. 系统工程, 2003, 21 (4): 1-5.
- [2] 荣盘祥,金鸿章,韦琦,等. 基于脆性联系熵的复杂系统特性的研究 [J]. 电机与控制学报, 2005, 9 (2): 111-115.
- [3] 金鸿章,郭健,韦琦,等. 基于滑动检验法的非典型性肺炎疫情的脆性分析 [J]. 哈尔滨工程大学学报, 2003, 24 (6): 640-645.
- [4] 薛萍,金鸿章,马建为. 网络通信系统脆性风险的模糊综合评价模型 [J]. 电机与控制学报, 2007, 11 (5): 482-487.
- [5] 刘明,周俊. 基于博弈论的船舶电力系统脆性负熵流分析 [J]. 船舶工程, 2009, 31 (2): 32-34.
- [6] 韦琦,金鸿章,郭健,等. 基于脆性的复杂系统研究

煤质技术, 2007 (4): 52-54.

- [3] 徐海宏,李满,李晓蓉. 煤用浮选剂的研究现状及发展方向 [J]. 华北矿业高等专科学校学报, 1999, 6 (3): 14-15.
- [4] 吕玉庭,王劲草,吕一波. 煤油捕收剂的乳化与浮选 [J]. 煤炭科学技术, 2004, 32 (8): 57-59.
- [5] 孙冬,段旭琴,章剑. 捕收剂乳化提高浮选性能研究 [J]. 太原理工大学学报, 1998, 29 (5): 507-510.
- [6] 吕玉庭,王劲草,周国江. 煤油乳化捕收剂作用机理与应用 [J]. 矿产综合利用, 2003 (6): 33-35.
- [7] Cheng - Yuan L, Li - Wei C. Emulsification Characteristics of Three - and Two - Phase Emulsions Prepared by the Ultrasonic Emulsification Method [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87: 309-317.
- [8] 沈钟,王果庭. 胶体与表面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 358-366.
- [9] 黄凤林,黄勇. 微乳化柴油的研究与发展前景 [J]. 内蒙古石油化工, 2008, 21 (9): 9-10.

作者简介: 阮继政 (1988—), 男, 江苏铜山人, 硕士研究生, 从事煤炭表面化学和浮选药剂研究. Tel: 15162116596, E-mail: rjz1717@163.com

收稿日期: 2010-09-25; 责任编辑: 代艳玲

[J]. 系统工程学报, 2004, 19 (3): 326-328.

- [7] Geoff O' Brien. UK Emergency Preparedness: A Step in the Right Direction? [J]. Journal of International Affairs, 2006, 59 (2): 63-86.
- [8] 赵克勤. 集对分析与熵的研究 [J]. 浙江大学学报, 1992, 6 (2): 69-73.
- [9] 王文圣,金菊良,李跃清. 基于集对分析的自然灾害风险度综合评价研究 [J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2009, 41 (6): 6-12.
- [10] 李琦,金鸿章,林德明. 复杂系统的脆性模型及分析方法 [J]. 系统工程, 2005, 23 (1): 9-12.
- [11] Carlos Castro. An Elementary Derivation of the Black Hole Entropy in any Dimension Entropy [J]. Entropy, 2001, 3 (1): 12-26.
- [12] Uffink J. The Constraint Rule of the Maximum Entropy Principle. [J]. Studies in History and Philosophy of Modern Physics, 1996, 27 (1): 47-79.

作者简介: 张军波 (1978—), 男, 河南济源人, 博士研究生, 研究方向为事故预防与应急救援. Tel: 010-62339696, E-mail: cumtbzjb@126.com

收稿日期: 2010-09-29; 责任编辑: 赵瑞