

废轮胎热解制备煤泥浮选捕收剂的试验研究

陈 奎, 宋璨昇, 曹 曦, 封东霞, 黄 波

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用正交试验设计方法研究了起始温度、保温时间、最终温度对废轮胎热解油产率的影响。方差分析表明起始温度、保温时间对热解油产率的影响不显著, 热解最终温度对其影响显著, 在起始温度为 400 ℃, 保温时间为 30 min, 最终温度为 700 ℃ 时, 油产率最高, 达 45.50%。傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析表明: 热解油中富含芳烃、烯烃、烷烃和极性物。以废轮胎热解油作为煤泥捕收剂对东庞选煤厂煤泥进行浮选试验, 当捕收剂用量为 1 295 g/t, GF 油用量为 76 g/t 时, 精煤灰分为 9.30%, 精煤产率为 80.83%, 可燃体回收率为 91.34%, 浮选完善指标为 53.26%。结果表明: 废轮胎热解油具有较强的捕收性能, 同时还有一定的起泡性能, 其在浮选过程中的加入可明显减少起泡剂的用量。

关键词: 浮选; 捕收剂; 废轮胎; 热解; 油产率; 煤泥

中图分类号: TD94

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336 (2011) 02-0115-04

Experiment Study on Waste Tyre Pyrolysis to Prepare Collector of Slime Flotation

CHEN Kui, SONG Can-ao, CAO Xi, FENG Dong-xia, HUANG Bo

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The orthogonal test design method was applied to study the initial temperature, heat holding time and final temperature affected to oil yield rate of the waste tyre pyrolysis. The variance analysis showed that the initial temperature and heat holding time would not have obvious influence to the oil yield rate of the pyrolysis and the final temperature of the pyrolysis would have obvious influence to the oil yield rate. When the initial temperature was 400 ℃, the heat holding time was 30 min and the final temperature was 700 ℃, the oil yield rate would be high and could be 45.5%. The Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) analysis showed that the pyrolysis oil would be rich in aromatic hydrocarbon, olefin, hydrocarbon of methane series and polar material. A slime flotation experiment with the pyrolysis oil from the waste tyre as the slime collector was conducted in Dongpang Coal Preparation Plant. When the collector dosage was 1 295 g/t and the GF oil dosage was 76 g/t, the ash content of the clean coal would be 9.30%, the clean coal production rate would be 80.83%, the recovery rate of the combustible mass would be 91.34% and the perfect index of the flotation would be 53.26%. The results showed that the pyrolysis oil from the waste tyre would have a high collection performance, would have certain bubble performance and could obviously reduce the frothing agent dosage.

Key words: flotation; collector; waste tyre; pyrolysis; oil yield rate; slime

浮选是目前分选细粒煤泥最有效的方法, 其实质是通过捕收剂增强煤粒表面的疏水性, 使其能牢固地粘附在气泡上, 实现与亲水的矸石分离。浮选过程中捕收剂用量一般是起泡剂的 5~10 倍, 对于细粒煤含量较多和低变质程度的焦煤, 其可浮性和选择性更差, 浮选药耗量更大^[1]。国内外选煤厂使用的捕收剂多为煤油和轻柴油, 而这 2 种捕收剂多来自石油裂解产品。国际原油价格上涨导致煤油

和柴油价格上涨, 浮选药剂费用上升, 选煤成本增加。积极开发新型高效的煤用捕收剂已迫在眉睫。2000 年我国废轮胎年产量为 100 万 t^[2]。目前对废轮胎进行掩埋、焚烧、堆放无助于根治“黑色污染”, 如何将废轮胎资源化、减量化、无害化, 关系到我国环境保护和资源合理再利用。高温热解是废轮胎较为有效的处理方式, 其在高温条件下热解得到固、液、气三种组分。严建华等^[3]对废轮胎热解油的成分进行了分析, 发现热解油中富含芳香族物质, 如苯、萘及其烷基衍生物, 烯烃, 极性物

等。热解油在成分上具备了煤用捕收剂的条件。基于此,笔者研究了废轮胎热解的规律以及热解油用作煤泥浮选捕收剂的试验效果,并对热解油官能团进行了傅里叶变换红外光谱分析 (FT-IR)。

1 试验装置及方法

废轮胎热解装置由管式电阻炉、石英管、冷凝管和烧瓶等组成。当管式电阻炉达到设定的初始温度时,将准备好的废轮胎样品置入炉内,然后加热到设定的最终温度,热解挥发物经冷凝管冷却为油品,将其收集于烧瓶中。热解油官能团分析采用 Nexus670 型傅里叶变换红外光谱仪。实验室煤泥浮选试验采用 1.0 L 单槽浮选机按照 GB 4757—2001 《选煤实验室单元浮选试验方法》进行,捕收剂为热解油,起泡剂为 GF 油。煤样采自东庞选煤厂的浮选入料。

2 煤质分析

将煤样按照 GB 474—1996 《煤样的制备方法》进行掺匀、缩分,制备出试验用煤质分析和煤泥浮选用样。表 1 为煤样的工业分析和元素分析结果。从表 1 工业分析结果可知,东庞煤样灰分为 19.91%,属于中灰煤;挥发分为 27.78%,属于中挥发分烟煤。

表 1 煤样的工业分析和元素分析 (空气干燥基) %

工业分析				元素分析				
<i>M</i>	<i>V</i>	<i>A</i>	<i>FC</i>	<i>w</i> (C)	<i>w</i> (H)	<i>w</i> (O)	<i>w</i> (N)	<i>w</i> (S) ₁
1.91	27.78	19.91	50.40	62.22	3.86	7.61	1.12	0.41

煤泥筛分试验按照 GB/T 19093—2003 《粉煤灰筛分试验方法》进行,煤样的粒度组成分析结果见表 2。表 2 数据表明,该煤泥细泥含量较高,<0.045 mm 的煤泥占入料的 57.86%,细泥灰分较高为 26.72%。>0.045 mm 的煤泥平均灰分不高,为 10% 左右。

3 试验结果及分析

3.1 废轮胎热解试验结果

影响废轮胎热解油产率的因素主要有温度、粒度、保温时间、升温速率等^[4-5]。本文主要研究了起始温度、最终温度和保温时间对热解油产率的影响。热解试验采用正交试验设计,根据试验因素数

和水平数,选取 $L_9(3^4)$ 正交表。试验条件及试验结果见表 3。

表 2 粒度组成分析

粒度/mm	产率/%	灰分/%	累计产物	
			产率/%	灰分/%
>0.5	0.38	9.56	0.38	9.56
0.5~0.25	2.92	9.11	3.30	9.16
0.25~0.125	12.29	10.99	15.59	10.60
0.125~0.074	15.46	9.91	31.05	10.26
0.074~0.045	11.09	10.43	42.14	10.30
<0.045	57.86	26.72	100	19.80

表 3 废轮胎热解正交试验结果

试验号	起始温度/℃	最终温度/℃	保温时间/min	油产率/%	热解油编号
1	300	500	20	39.86	O ₁
2	300	700	10	43.85	O ₂
3	300	600	30	40.60	O ₃
4	400	700	30	45.50	O ₄
5	400	600	20	39.36	O ₅
6	400	500	10	43.80	O ₆
7	350	600	10	44.97	O ₇
8	350	500	30	41.17	O ₈
9	350	700	20	44.33	O ₉

由表 3 可知,起始温度、最终温度和保温时间对热解油产率均有影响,在起始温度为 400 ℃,最终温度为 700 ℃,保温时间为 30 min 时,油产率最高,达 45.50%。方差分析结果表明:起始温度和保温时间对热解油产率影响不显著,但最终温度对其影响显著,最优试验条件为起始温度 350 ℃,最终温度 700 ℃,保温时间 30 min。

3.2 热解油 FT-IR 分析

图 1 为热解油的 FT-IR 分析谱图,其中 2 924 和 2 858 cm^{-1} 吸收峰分别为饱和烃—CH₂ 的反对称

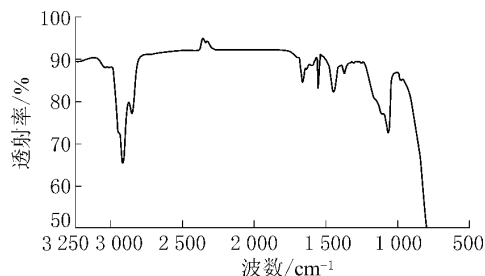


图 1 热解油 FT-IR 分析

伸缩振动和对称伸缩振动, $1\,451$ 和 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰则为 $-\text{CH}_3$ 不对称变角振动和对称变角振动, 这 4 个特征吸收峰说明热解油中含有高疏水性的长链脂肪烃结构。 $3\,015\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰为 $-\text{NH}_3^+$ 的伸缩振动, $1\,640$ 和 $1\,603\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰为 $-\text{NH}_2^+$ 变角振动, 这 3 个特征吸收峰说明热解油中存在极性的含氮官能团及酰胺类物质。 $1\,666$ 和 $1\,070\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰分别为芳香族的 $-\text{C}=\text{O}-$ 伸缩振动和芳香 $-\text{S}=\text{O}-$ 振动, 说明热解油存在芳香结构和 $-\text{S}=\text{O}-$ 基团。波数 $1\,558\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰为羧酸根 $-\text{COO}-$ 反对称伸缩, $1\,666$ 和 $1\,558\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰说明热解油中存在极性的羧基官能团^[6]。总之, FT-IR 谱图反映了热解油中既存在疏水的长链烷烃结构和芳香结构, 也存在亲水的 $-\text{C}=\text{O}-$ 、 $-\text{S}=\text{O}-$ 官能团以及含氮官能团。

3.3 热解油浮选试验

以热解所得的 9 种油品作为煤泥浮选捕收剂, 煤浆质量浓度为 80 g/L , 浮选效果对比见表 4。

表 4 煤泥浮选效果

捕收剂	药剂用量/(g·t ⁻¹)		精煤产率/%	灰分/%		可燃体回收率/%	完善指标/%
	捕收剂	GF 油		精煤	尾煤		
O ₁	917	76	73.86	8.59	51.10	84.08	51.88
O ₂	917	76	68.47	8.28	44.41	78.18	49.37
O ₃	917	76	70.93	8.43	46.91	80.80	50.32
O ₄	917	76	70.28	8.49	46.62	80.22	50.12
O ₅	917	76	74.43	8.73	52.16	84.75	51.99
O ₆	917	76	68.30	8.44	44.23	77.96	48.81
O ₇	917	76	70.55	8.39	46.38	80.37	50.14
O ₈	917	76	71.09	8.42	47.13	80.99	50.47
O ₉	917	76	71.88	8.46	48.61	82.00	51.21
煤油	1 200	242	77.06	8.43	56.17	87.53	54.01
柴油	1 189	121	79.28	8.23	61.96	90.23	56.53

从表 4 可知, 9 种热解油中 O_5 浮选效果最好, 可燃体回收率达到 84.75% , 完善指标达到 51.99% 。从表 4 中还可以看出: 在相近的精煤灰分条件下, 使用煤油和柴油作捕收剂时, 精煤产率达到 56.17% 和 61.96% , 均高于热解油作捕收剂, 但其用量却明显高于热解油, 同时起泡剂 GF 油用量也明显高于热解油作捕收剂时所需的 GF 油用量。这表明热解油具有较好的捕收性能, 而选择性较煤油和柴油要差, 这与其中含有大量烯烃和酰胺类极性组分有关。图 2 为 O_5 不同用量对煤泥浮选

效果的影响, 起泡剂用量为 76 g/t , 煤浆质量浓度为 80 g/L 。由图 2 可知, 随着 O_5 用量的增加, 精煤产率、精煤灰分和可燃体回收率都呈上升趋势, 完善指标先上升后下降。当 O_5 用量达到 $1\,295\text{ g/t}$ 时, 精煤灰分为 9.30% , 精煤产率为 80.83% , 可燃体回收率为 91.34% , 完善指标为 53.26% 。

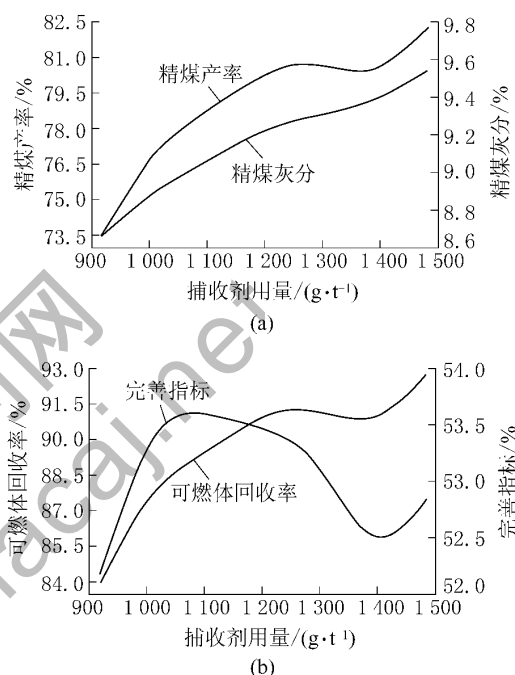


图 2 捕收剂 O_5 用量对煤泥浮选的影响

4 理论分析

煤泥浮选是一个涉及到固、液、气三相的复杂过程。浮选药剂的作用是通过调节固、液、气三相的界面性质, 增加煤与矿物之间表面性质差异来实现煤与矿物颗粒的分离^[7]。

非极性烃类油吸附在煤粒表面可增强煤表面的疏水性, 研究发现: 芳烃、烯烃的吸附活性较强, 但其疏水性不如烷烃。烷烃有利于提高捕收剂的选择性, 即降低精煤的灰分, 而芳烃、烯烃等活性较强组分有利于增强捕收剂的捕收性能, 即提高精煤产率。捕收剂中的杂极性组分有利于提高煤粒局部亲水部位的疏水性, 从而改善煤粒整体疏水性, 提高精煤产率, 但杂极性组分在一定程度上也降低了选择性, 而且一般还具有一定的起泡性能^[8]。

废轮胎热解油为混合物, 其成分十分复杂。FT-IR 分析表明: 热解油中存在疏水性强的饱和脂肪烃官能团和疏水性的芳香结构, 同时还含有亲

水的极性官能团,例如 —C=O— 、 —S=O— 和 —N— ,其中饱和脂肪烃可显著提高煤粒表面的疏水性。煤的基本结构单元以苯环、萘环和菲环为主,同时也存在一些含氧官能团和共伴生的极性矿物质。即煤的主体部分是疏水性,同时也存在局部亲水区域。因此,在浮选煤浆中热解油与煤粒的芳香结构官能团容易吸附在一起,强疏水性的脂肪烃官能团朝向水,从而增强了煤表面的疏水性。此外,热解油中的极性官能团也可与煤表面亲水的极性官能团作用,其疏水官能团朝向水,致使煤粒局部的亲水性区域变成疏水性区域,因此,增强了煤粒表面整体的疏水性,有利于提高精煤产率。热解油的酰胺类物质属极性组分,具有一定的起泡性能,作捕收剂时可减少起泡剂的用量。煤泥浮选试验可明显看出:热解油作捕收剂时所用起泡剂GF油的用量要远低于煤油或柴油作捕收剂时GF油的用量。试验结果和理论分析表明,废轮胎热解油可作煤泥捕收剂,其具有较好的捕收性能和一定的起泡性能,可以作为复合型煤泥浮选药剂使用。

5 结 论

1) 热解的起始温度和保温时间对废轮胎热解油产率影响不显著,热解最终温度对其影响显著。在起始温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$,最终温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温时间为 30 min 时,油产率最高,达 45.50% 。方差分析表明:热解的最优试验条件为起始温度 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$,最终温度 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温时间 30 min 。

2) FT-IR分析表明,废轮胎热解油中含有大量的烷烃、芳烃、烯烃和芳香族物质,还含有一些酰胺类等极性物质,这些成分使得热解油具备了作为煤泥捕收剂的基本条件。

3) 热解油作捕收剂时具有较好的捕收性能,同时还具有一定的起泡性能,可明显减少起泡剂的用量。因此可以作为复合型浮选药剂使用。

4) 热解油有刺鼻的气味,该气味是否有毒以及如何脱除有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 黄波,孙向林,胡兆胜,等. 新型煤泥浮选药剂在马头选煤厂的应用[J]. 选煤技术,2009(4): 58-60.
- [2] 戴先文,赵曾立,吴创之,等. 循环流化床内废轮胎的热解油化[J]. 燃料化学学报,2000,28(1): 71-75.
- [3] 严建华,高雅丽,张志霄,等. 废轮胎回转窑中试热解油

的理化性质[J]. 燃料化学学报,2003,31(6): 589-594.

- [4] 黄科,高庆华,唐黎华,等. 废轮胎的热解行为[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2005,31(5): 567-570.
- [5] 张守玉,周敏,向银花,等. 废轮胎热解特性研究[J]. 燃料化学学报,2006,34(6): 717-720.
- [6] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [7] 蔡璋. 浮游选煤与选矿[M]. 北京:煤炭工业出版社,1991.
- [8] 谢广元,张明旭,边炳鑫,等. 选矿学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2005.

作者简介:陈奎(1987—),男,安徽蚌埠人,硕士研究生,研究方向为洁净煤技术。Tel: 15001255415, E-mail: chenkuai_shuoshi@163.com

收稿日期: 2010-10-20; 责任编辑: 代艳玲

(上接第114页)

- [7] Vassilev S V, Kitano K, Takeda S, *et al.* Influence of Mineral and Chemical Composition of Coal Ashes on Their Fusibility[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 45: 27-51.
- [8] BAI Jin, LI Wen, LI Bao-qing. Characterization of Low-Temperature Coal Ash Behaviors at High Temperatures Under Reducing Atmosphere[J]. Fuel, 2008, 87(4/5): 583-591.
- [9] QIU Jian-rong, LI Fan, ZHENG Ying, *et al.* The Influences of Mineral Behaviour on Blended Coal Ash Fusion Characteristics[J]. Fuel, 1999, 78(8): 963-969.
- [10] 刘文胜,赵虹,杨建国,等. 三元相图在配煤结渣特性研究中的应用[J]. 热力发电,2009,38(10): 5-10.
- [11] Levin E M, Robins C R, Mcmurdie H F. Phase Diagrams for Ceramists[M]. Columbus: American Ceramic Society, 1964.
- [12] Huggins F E, Kosmack D A, Huffman G P. Correlation Between Ash-Fusion Temperatures and Ternary Equilibrium Phase Diagrams[J]. Fuel, 1981, 60(7): 577-584.
- [13] 乌晓江,张忠孝,朴桂林,等. 配煤对降低高灰熔融性煤的三元相图分析[J]. 洁净煤技术,2007,13(3): 64-67.
- [14] Fact Sage Database Documentation [DB/OL]. (2010-11-09) [2010-11-15]. <http://www.crcr.polymtl.ca/FACT/documentation/>.

作者简介:陆宏权(1985—),男,安徽合肥人,硕士研究生,从事洁净煤技术的研究。Tel: 13625548332, E-mail: luhongquan163@163.com

收稿日期: 2010-12-10; 责任编辑: 代艳玲