金属阳离子在煤泥颗粒表面上吸附机理研究现状

孙迎林，闵凡飞，陈　晨，刘春福，杜　佳，陈　帅
（安徽理工大学　材料科学与工程学院，安徽　淮南　232001）

摘要：煤泥水净化处理一直是选煤厂生产管理过程中的技术难题。通过无机凝聚剂中阳离子对煤泥颗粒表面双电层的压缩，来实现微细煤泥颗粒凝聚沉降。分析结果表明，阳离子在煤泥颗粒表面吸附形式主要有静电、表面沉淀及羟基络合吸附等方式，讨论了钙、镁、铝等离子的吸附作用机理及其影响因素。

关键词：煤泥水；凝聚剂；金属阳离子；吸附形式；吸附机理；影响因素
doi：10.3969/j.issn.1000-6532.2015.01.003
中图分类号：TD94　**文献标志码**：A　**文章编号**：1000-6532(2015)01-0014-04

煤炭在洗选加工过程中会产生大量的煤泥水，其矿物组成复杂，含有大量的黏土矿物、碳酸盐矿物和氧化矿物，其中高岭石、蒙脱石和伊利石是煤泥水中最常见的黏土矿物。一方面黏土矿物易泥化，导致煤泥水中含有很多微细颗粒，另一方面由于煤泥颗粒本身荷电及易于形成水化膜的性质，使得煤泥在煤泥水中呈稳定的分散状态，呈现稳定的胶体性质，从而难以沉降[1-2]，造成对环境的污染。随着采煤机械化程度提高，入选原煤中细粒级增多，导致煤泥水沉降澄清难度增大，有效处理微细粒含量大的煤泥水是选煤界的一大难题。目前，国内主要采用混凝沉淀法处理煤泥水，电处理法、微生物絮凝法和磁处理法也逐渐得到应用。在处理煤泥水时通过添加高分子絮凝剂、凝聚剂等，有效地使得煤泥水沉降澄清，因此合理选择凝聚剂是处理煤泥水的关键[3-5]。

无机凝聚剂种类众多，主要有金属盐类。凝聚剂作用过程中，阳离子起了至关重要的作用，因此对金属阳离子在煤泥水中吸附特性研究是十分必要的。

1　常用无机凝聚剂的种类及其在煤泥水中的存在形式

我国选煤业中常用的无机凝聚剂有钙盐、镁盐、铝盐、铁盐等无机盐类，如石灰、无水氯化钙、碱式氯化铝、三氯化铁等，低价钾盐和钠盐鲜有应用。无机凝聚剂会在煤泥水中发生电离，电离出金属阳离子，而随着阳离子浓度、煤泥水性质（如pH值）等改变，阳离子的存在形式发生变化，一般在煤泥水中金属阳离子会以水合络合物形式存在，如$[Al(H_2O)_6]^{3+}$。但随着溶液性质的变化，阳离子络合物会发生水解生成羟基络合物，甚至氢氧化物沉淀，如$CaOH^+$、$MgOH^+$、$Ca(OH)_2$等。

2　金属阳离子在煤泥颗粒表面上的吸附形式

金属阳离子在水中以水合络离子形式存在，水化离子会发生水解，金属离子的价态越高，半径越大，水化离子半径越小，其吸附能力越强。凝聚剂中的阳离子在煤泥颗粒表面的吸附形式可能有表面沉淀、静电吸附和羟基络合吸附形式。在煤泥水中静电吸附表现为荷有正电荷的金属阳离子和荷有负电荷的煤泥之间的吸附；表面沉淀吸附表现为颗粒表面沉淀的阳离子的氢氧化物吸引溶液中带负电荷的煤泥颗粒。羟基络合吸附表现为煤泥水中生成的羟基络合物由于含有正电荷，与煤泥颗粒发生吸附。

3　凝聚剂的阳离子在煤泥颗粒表面上的吸附机理

煤泥水沉降澄清主要取决于煤泥体系的分散与

收稿日期：2014-05-21
作者简介：孙迎林（1989-），女，硕士研究生，主要从事煤泥水处理。

万方数据

凝聚状态。煤泥水中微细固体颗粒表面存在负电荷,带有同种电荷的煤泥颗粒之间相互排斥使固体颗粒在煤泥水中呈分散状态,此时向煤泥水中添加电解质,通过其在煤泥水中水解产生的金属阳离子吸附在颗粒表面,消除固体表面电荷,压缩双电层,降低颗粒表面的电动电位[6-8],减小斥力,从而使固体颗粒凝结。

3.1　钾盐和钠盐的吸附机理

处理煤泥水时添加钾盐溶液,如碳酸钾,其中的 K^+ 可中和煤泥颗粒表面的负电荷,从而压缩颗粒表面双电层,减小颗粒间的斥力,随着颗粒表面电动电位的下降,使颗粒相互凝结,在重力作用下沉降[13]。钠盐的作用机制与钾盐相似,都是静电吸附。

3.2　钙盐和镁盐的吸附机理

Ca^{2+} 的作用机理要复杂得多,除了钙离子在煤泥颗粒表面上的静电吸附外,还有一羟基络合吸附和沉淀吸附[14-16]。

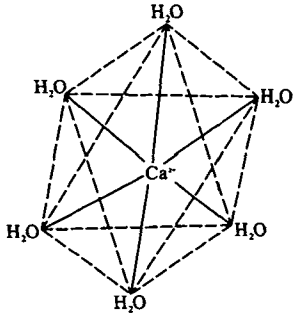

图 1　$[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ 结构模型

Fig. 1　The structure model $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ by static attract adsorption

当 Ca^{2+} 浓度适中时,它并不以游离态存在溶液中,而是与水分子形成多面体络合物 $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$,以络合物的形式在煤粒表面吸附。由于 $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ 的特殊结构(图 1),降低了颗粒表面的自由能,使颗粒表面疏水性提高易于凝聚;随着 Ca^{2+} 浓度升高,溶液中会出现亲水羟基络合物 $CaOH^+$,甚至出现 $Ca(OH)_2(aq)$,$CaOH^+$ 会在煤泥颗粒表面吸附,而 $Ca(OH)_2(aq)$ 则会在煤泥颗粒表面沉淀,由于有吸附物和沉淀物的颗粒与没有附着吸附物和沉淀物颗粒之间的静电吸引,使得煤泥颗粒更加容易凝聚,见图 2。但是当 Ca^{2+} 离子浓度继续增大时,吸附物和沉淀物大量附着在煤泥颗粒表面上,此时颗粒之间表现为斥力,不利于凝集。

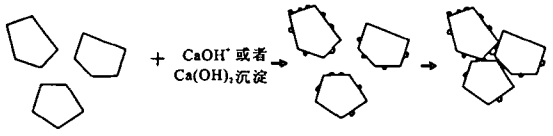

图 2　颗粒表面静电吸引凝聚

Fig. 2　The coagulation of slime particles

Ca^{2+} 在煤泥水中会吸附于黏土矿物表面,根据溶液化学,虽然颗粒界面区域钙离子的 Ksp,s(氢氧化物表面沉淀物的溶度积)小于溶液中钙离子的 Ksp(溶液中形成的氢氧化物的溶度积),但是钙离子的 Ci,s(界面离子浓度)小于 pHs(界面 pH)值对应形成沉淀的最小钙离子浓度,所以钙离子在黏土颗粒表面上只可能表现为静电吸附和一羟基络合吸附[17],不以表面沉淀形式吸附在黏土颗粒表面上。

含 Mg^{2+} 的凝聚剂加入煤泥水中,Mg^{2+} 也会在溶液中形成六水络合物、$MgOH^+$ 和 $Mg(OH)_2(aq)$。因此,Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 具有相似的吸附机理。

3.3　铝盐(Ⅲ)和铁盐(Ⅲ)的吸附机理

含有 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的煤泥水溶液中,除存在静电吸附外,还可能有羟基络合吸附。这是因为 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 在溶液中具有较强的水解趋势,可能以水合络离子形式存在于溶液中[18]。其水解过程可表示为下列通式:

$$[M(H_2O)n]^{z+} \rightarrow [M(OH)(H_2O)n-1]^{z-1} + H^+ \quad (1)$$

$$[M(OH)(H_2O)n-1]^{z-1} + H^+ \rightarrow [M(OH)_2(H_2O)n-2]^{z-2} + H^+ \quad (2)$$

式(1),其离解常数:

$$Ka = \frac{[M(OH)(H_2O)n-1]^{z-1} \cdot [H^+]}{[M(H_2O)n]^{z+}}$$

由式(1)可知,其生成形态和溶液 pH 及阳离子浓度相关[19]。对于 Al^{3+},当溶液中 $C_{(Al)}^{3+} < 10^{-4}$ mol/L,且 3<pH 值<5 时,溶液中 Al^{3+} 存在形式主要以单体羟基络离子为主,如 Al^{3+}、$Al(OH)^{2+}$ 及 $Al(OH)_2^+$ 等。在 7<pH 值<8 时,Al^{3+} 主要水解形式以生成 $Al(OH)_3^0$ 为主,其形态为凝胶型沉淀物。当 pH>8 时,Al^{3+} 以 $Al(OH)_4^-$ 为主要存在形态[20]。反应生成的单体铝络合离子在 pH 等制备条件影响下,很容易聚合生成聚体如 $Al_2(OH)_2^{4+}$、$Al_3(OH)_4^{5+}$ 等。

作为凝聚剂而言,在处理煤泥水的过程中,一方面 Al^{3+} 通过静电吸附压缩双电层;另一方面铝盐水解生成的低聚体吸附在煤泥颗粒表面上,中和煤泥

万方数据

颗粒表面上的负电荷，压缩颗粒表面双电层，减小颗粒间的斥力，从而有利于颗粒之间的凝聚。同时，铝离子形成的低聚物还可能与煤泥水中黏土矿物表面的硅羟基发生羟基络合反应，从而吸附在黏土矿物表面。而铝低聚物本身则进一步水解，在高浓度高 pH 条件下形成表面沉淀，此时则以絮凝作用为主，以粘附卷扫作用凝集颗粒[20-23]。

Fe^{3+}比 Al^{3+}的水解程度更高，聚合速度更快，因此具有更复杂的水解聚合形态。B（碱化度）<0.5 的溶液中，能够稳定存在的形态只有单体铁络合离子、$Fe(OH)_2^{4+}$和 $Fe_3(OH)_4^{5+}$。当 B>0.5 时，$Fe_2(OH)_2^{4+}$和 $Fe_3(OH)_4^{5+}$是最佳絮凝形态[24]。

4 影响金属阳离子在煤泥颗粒表面上吸附特性的因素

国内外试验研究结果表明，金属阳离子在煤泥颗粒表面上吸附效果主要受溶液中金属阳离子浓度、煤泥水 pH 值和反应时间等影响。

4.1 金属阳离子浓度

国内主要采用离子电极测量阳离子浓度，常用的离子电极有钾离子电极、钠离子电极、钙离子电极以及镁离子电极，铝离子和铁离子由于其特殊的性质，通常采用离子浓度测定仪测定。目前，国内外关于 Ca^{2+}初始浓度对煤泥水和黏土矿物表面的离子吸附有一定的研究，但是针对 Fe^{3+}、Al^{3+}、Mg^{2+}等的研究还较少。

郭德、曹素红等研究发现，当煤泥水中 Ca^{2+}浓度过低时，阳离子吸附效果好，但凝聚效果不明显；随着阳离子浓度增大，此时吸附量增大，凝聚效果变好，这是由于 Ca^{2+}形成的 $CaOH^+$在颗粒表面吸附沉淀；当阳离子浓度过高时，形成的 $Ca(OH)_2(aq)$在颗粒表面大量吸附，静电排斥，此时不利于颗粒的凝聚沉降，阳离子吸附量也达到峰值。张志军、刘炯天[25-26]等根据试验模拟，指出 Ca^{2+}在黏土矿物表面上的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程：

$$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{q_m}+\frac{1}{k_L q_m c_e} \quad (3)$$

式中：C_e—吸附平衡时溶液中吸附质的浓度（mmol/L）；q_e—吸附平衡时吸附剂对吸附质的吸附量（mg/g）；q_m—吸附剂表面单层对吸附质的最大饱和吸附量（mg/g）；k_L—Langmuir 吸附常数，代表吸附能力的强弱[27]。

即随着溶液中钙离子浓度的增加阳离子的吸附量迅速增加后趋于平衡。

4.2 煤泥水 pH 值

一般通过添加 H_2SO_4、HCl 以及 $NH_3 \cdot H_2O$ 调节煤泥水的 pH 值。

许宁等[28]通过试验研究得出，pH 值会影响金属阳离子在溶液中的存在形式，改变阳离子在颗粒表面的吸附类型，导致吸附量的变化。在酸性条件下，Ca^{2+}以络合物$[Ca(H_2O)_6]^{2+}$形式存在；当 pH 值>9 时，部分 Ca^{2+}以 $Ca(OH)^+$形态存在；随着 pH 值上升，溶液中出现 $Ca(OH)_2$。Mg^{2+}和 Ca^{2+}具有相似的变化形式，当 pH>10 时，会生成 $MgOH^+$和 $Mg(OH)_2(aq)$。因此，随着 pH 值的上升，阳离子在煤泥表面的吸附量先增大后稍微减小。

阳离子在蒙脱石和高岭土表面的吸附趋势有所不同。pH 值<7 时，蒙脱石对阳离子的吸附速度很慢，pH 值>7 后吸附量迅速增大。随着 pH 值的增大，高岭土对阳离子的吸附量先降低后增高，这是由于高岭土的结构比较特殊[29]。Fe^{3+}和 Al^{3+}具有类似的变化形式。总而言之，pH 值的变化会引起吸附形式的变化。

4.3 反应时间

在其他条件相同的情况下，反应时间越长则阳离子的吸附量越大，最终达到吸附平衡。

5 存在的问题及发展趋势

目前国内外关于低价阳离子 K^+和 Na^+做为凝聚剂处理煤泥水的试验研究较少。三价 Fe^{3+}和 Al^{3+}通常被人工合成聚铝、聚铁做为絮凝剂使用，或者与其他凝聚剂复配使用，但是对 Fe^{3+}和 Al^{3+}凝聚剂缺乏系统的研究。关于金属阳离子在煤泥表面的吸附，目前主要是通过试验判断吸附效果，对不同离子在不同煤泥矿物颗粒表面的吸附机理缺少系统研究，缺少从分子层面对吸附机理的深入研究。由于量子化学及分子动力学模拟的发展及计算技术的进展，使得现在从分子层面研究阳离子在不同煤泥矿物颗粒表面吸附能量、作用力、电子构型、吸附构型、前线轨道能量等成为可能，将是今后的研究方向，从而可以深入到微观研究吸附作用机理为凝聚的选择及新型药剂的开发提供可靠的理论依据。

参考文献：

[1]冯莉，刘炯天，张明青，等. 煤泥水沉降特性的影响因素

万方数据

分析[J]. 中国矿业大学学报,2010,39(5):671-674.
[2]曹素红,冯莉,燕佳勇,等. 煤泥对水溶液 Ca^{2+} 的吸附性能研究[J]. 环境工程学报,2009,3(5):787-790.
[3]廖寅飞,赵江涛,胡晓乐. 难沉降煤泥水的凝聚-絮凝沉降试验研究[J]. 煤炭工程,2010(12):98-100.
[4]刘海霞. 凝聚剂与絮凝剂在司马矿选煤厂煤泥水处理中的应用[J]. 煤质技术,2012(1):62-64.
[5]曹学章,冯晔,王晓坤. 难沉降煤泥水的沉降试验研究[J]. 选煤技术,2011(5):11-15.
[6]李列洒. 凝聚剂在煤泥水处理中的作用[J]. 有色矿冶,2002,18(2):26-29.
[7]苏丁,雷灵琰,王建新. 凝聚剂、絮凝剂在难净化煤泥水中的使用[J]. 选煤技术,2000(4):10-12.
[8]江明东,宋晓,罗琼,等. 添加钙、镁离子型凝聚剂实现煤泥水深度澄清的实验室试验[J]. 煤质技术,2009(5):51-55.
[9]王黎明,胡青春. 基于静电吸附原理的双履带爬壁机器人设计[J]. 机械设计,2012,29(4):22-25.
[10]艾宏韬. 非决定电位离子共沉淀吸附理论[J]. 科学通报,1981(9):542-545.
[11]曾贻善,姜士军. 金在黄铁矿表面沉淀机理的实验研究[J]. 地质科学,1996,31(1):90-96.
[12]熊祖江,李小宁,贾清秀,等. PA6/CaCl2 复合物的络合机理研究[J]. 高分子学报,2010(8):1003-1008.
[13]张慎军,张覃,张碧发,等. 碳酸钾作为煤泥沉降凝聚剂的试验研究[J]. 化工矿物与加工,2011(10):13-15.
[14]郭德,张秀梅,吴大为. 对 Ca^{2+} 影响煤泥浮选和凝聚作用机理的认识[J]. 煤炭学报,2003,28(4):433-436.
[15]湛含辉,罗彦伟,李伟,等. 钙离子形态对吸附效果的影响研究[J]. 湖南科技大学学报,2007,22(2):115-118.
[16]Li YF, Su YB. Research on the Action of Mechanism of Lime on the Coagulation of Coal Slime Water[J]. Environmental Engineering,1999,17(1):26-30.
[17]张明青,刘炯天,周晓华,等. 煤泥水中主要金属离子的溶液化学研究[J]. 煤炭科学技术,2004,32(2):14-16.
[18]高晶,郑惠,陈艳美,等. 金属阳离子水解趋势的研究[J]. 长春师院学报,1995(2):20-22.
[19]栾兆坤. 铝的水化学反应及其形态组成[J]. 环境科学丛刊,1987,8(2):1-9.
[20]苏丹,乔文莉. 铝(Ⅲ)水解聚合形态及在混凝中的应用[J]. 河北化工,2005(4):24-25.
[21]Detel SK, Gosselt JM. Mechanisms of coagulation with aluminum salts[J]. Am Water Works Assoc,1998.
[22]栾兆坤,汤鸿霄. 聚合铝的凝聚絮凝特征及作用机理[J]. 环境科学学报,1992,12(2):132-137.
[23]闵凡飞,张明旭. 高泥化煤泥水沉降特性及凝聚剂作用机理研究[J]. 矿冶工程,2011,31(4):55-62.
[24]栾兆坤. 混凝基础理论研究进展与发展趋势[J]. 环境科学学报,2001(21):1-9.
[25]张志军,刘炯天. 基于 Langmuir 理论的平衡吸附量预测模型[J]. 东北大学学报,2011,32(5):749-751.
[26]张明青,刘炯天,李小兵. 煤泥水中黏土颗粒对钙离子的吸附实验研究及机理探讨[J]. 中国矿业大学学报,2004,33(5):547-551.
[27]Li XG, Feng H, Huang MR. Strong adsorbability ofmercury ions on aniline/sulfoanisidine copolymernanosorbents[J]. Chemistry) A EuropeanJournal, 2009, 15 (18): 4573-4581.
[28]许宁,马强,陶秀祥,等. pH 值对煤泥水凝聚沉降效果影响的研究[J]. 洁净煤技术,2009,15(6):13-14.
[29]朱国君,桂夏辉,徐中金,等. 煤泥水中钙镁离子的吸附特性研究[J]. 中国煤炭,2011,37(11):71-74.

Research status about the Adsorption Characteristics of The Metal Cations of the Coagulant in the Coal Slurry

Sun Yinglin, Min Fanfei, Chen Chen, Liu Chunfu, Du Jia, Chen Shuai
(Anhui University of Science & Technology, School of Materials Science and Engineering, Huainan, Anhui, China)

Abstract: Coal slime water treatment has been the key technical problems of production and management in the process of coal preparation plants. By inorganic coagulants in the compression of cationic surface electric double layer of slime particles realize fine slime particle coagulation sedimentation is a kind of important settlement of slime water clarification technology. Analysis shows that the adsorption form of cations on the surface of the slime particle have static, surface precipitation and hydroxyl complexation and so on. This paper analyzes the main adsorption form of Calcium, magnesium, aluminum cations in coal slime water and the adsorption mechanism of different metal cations.

Keywords: Coal slime water; Coagulant; Metal cations; Adsorption form; Adsorption mechanism; Factors

万方数据