

离子特性对煤泥水凝聚过程的影响

冯泽宇, 董宪姝, 马晓敏, 樊玉萍

(太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 本文采用 X 射线衍射对样品进行了物质组分分析, 并通过试验确定了凝聚剂种类和用量、水质条件以及不同离子半径对高泥化煤泥水沉降性能的影响规律, 且从电动电位的角度分析了其作用机理。结果表明: 单独使用电解质较难满足高泥化煤泥水沉降处理的目的, 高价的阳离子 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 沉降效果明显优于低价的 K^+ 和 Na^+ , 通过增加 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度来提高了水质硬度, 对煤泥水沉降的影响并不明显。半径大的离子相应的压缩双电层的能力就稍大。在相同用量条件下, 压缩双电层的效果优于半径小的离子。

关键词: 煤泥水; 沉降; 凝聚剂; Zeta 电位

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.05.013

中图分类号: TD926.4 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 05-0063-05

长期以来, 煤泥水的净化一直难以解决, 主要原因是随着采煤机械化程度的提高, 细粒煤所占的比重越来越大^[1-3]。煤泥水集中了原煤中最细、最难处理的微细颗粒, 这些颗粒粒度细、灰分高、难以沉降, 因而采用常规的沉淀和脱水设备处理效果不佳, 必须采取一定强化沉降的措施。因此, 制定合理的煤泥水处理方案, 解决煤泥水的净化问题成为选煤厂正常生产的首要前提, 也是本专业研究人员所必须关注的问题, 对于实现选煤厂洗水闭路循环具有重要的意义^[4-6]。

高泥化煤泥水难以沉降的根本原因是其中含有大量主要成分为微细颗粒矿物, 而煤泥水中矿物颗粒表面基本上荷负电, 这些细微颗粒间相互排斥, 难以聚集沉降。为此, 在煤泥水处理过程中需要通过添加凝聚剂来压缩煤泥颗粒表面双电层, 以促进细微颗粒间相互聚集形成较大颗粒, 从而实现高泥化煤泥水的高效处理。而凝聚剂的种类和用量、水质条件以及离子半径等对煤泥水

沉降效果都有影响。所以本文采用高泥化煤泥水对上述三个因素对煤泥水沉降的影响进行了探究, 并研究了其作用机理, 研究结果可以为选煤厂煤泥水处理提供理论依据和技术支持。

1 试验材料及试验方法

1.1 试验煤样

试验所用煤样为山西煤炭运销公司王家岭气煤, 粒度为 -0.074 mm 。工业分析按照国标 GB/T 212-2008 《煤的工业分析方法》进行, 结果见表 1。

表 1 煤样工业分析结果 /%
Table 1 Industry analysis results of sample

Mad	Aad	Vad	FCad
2.34	37.19	22.61	37.85

1.2 煤样的 XRD 分析

王家岭气煤的 XRD 分析结果见图 1, 图谱中矿物质衍射峰峰形狭窄、尖锐对称, 矿物质结晶度较高, 与标准物相的衍射峰比对可知, 王家岭

收稿日期: 2017-02-15; 改回日期: 2017-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51604189); 国家自然科学基金项目 (51674174); 山西省自然科学基金项目 (201601D011056)

作者简介: 冯泽宇 (1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为矿物加工理论、工艺与设备。

通讯作者: 董宪姝 (1964-), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为矿物加工理论、工艺与设备。

气煤中矿物质的衍射峰数量多且峰强较高，且图谱基线较低，说明原煤中矿物的含量较高，精煤含量较低，这与其灰分 37.19% 相对应。煤中主要矿物类型是高岭石、石英、碳酸钙和软铝石。该煤泥水属于典型的微细粒级含量高、灰分高难以沉降的煤泥水。

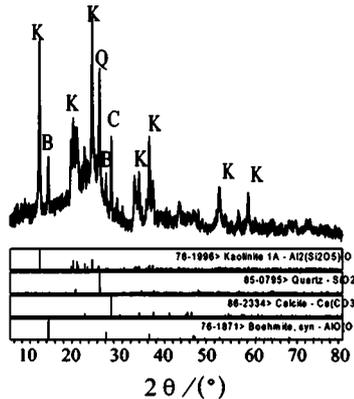


图 1 王家岭气煤样品的 XRD 分析
Fig.1 XRD of sample

1.3 试验试剂

试验所用试剂为：三氯化铝、氯化铁、无水氯化钙、氯化钠、氯化镁、氯化钾，均为分析纯。

1.4 试验方法

将粒度 -0.074 mm 原煤样与去离子水配制为浓度 2.5 g/L 煤泥水，搅拌 1 h 后再浸泡 24 h，之后再次将煤泥水混合均匀，使煤泥水静置 10 min，将上部分煤泥水倒出作为试验样品，激光粒度仪测得样品平均粒径 0.038 mm，pH 值为 7.61，电导率为 39 μs/cm。将煤泥水盛入 250 mL 的量筒，加入电解质后人工翻转十次，混合均匀并静置，每 5 min 记录其上清液透光率，试验结束后测定其电动电位。药剂从低剂量到高剂量逐次加入，直至找出最佳点（即透光率高）或者平衡点（即透光率随药剂量的增加变化不大）。

2 结果与分析

2.1 不同凝聚剂用量对煤泥水沉降的影响

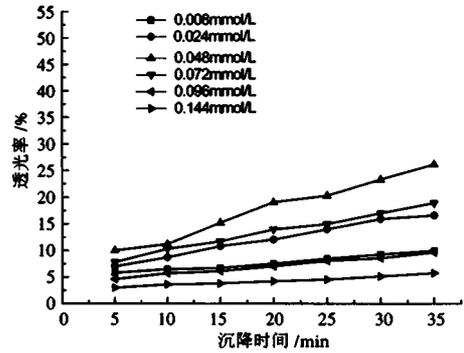


图 2 AlCl₃ 用量对煤泥水透光率的影响
Fig.2 Effect of AlCl₃ on the light transmittance

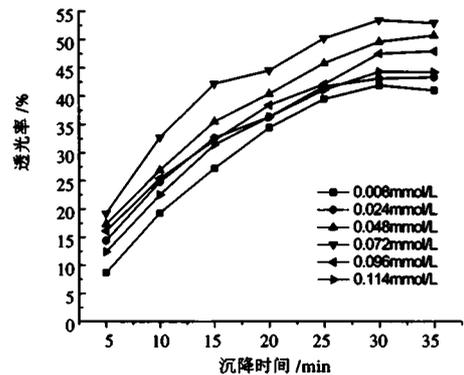


图 3 FeCl₃ 用量对煤泥水透光率的影响
Fig.3 Effect of FeCl₃ on the light transmittance

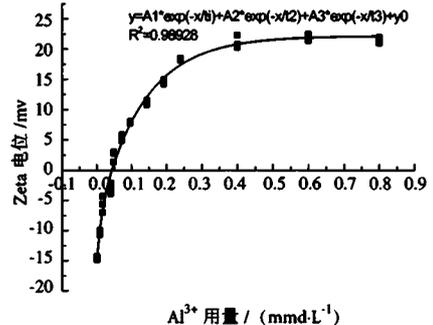


图 4 AlCl₃ 用量对煤泥水电动电位的影响
Fig.4 Effect of AlCl₃ on the Zeta potential of slurry

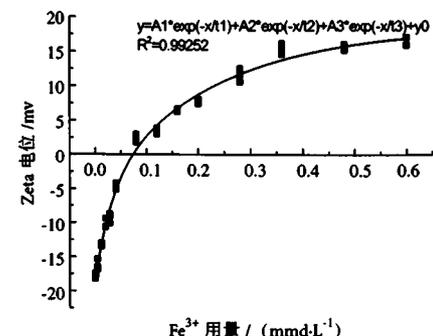


图 5 FeCl₃ 用量对煤泥水电动电位的影响
Fig.5 Effect of FeCl₃ on the Zeta potential of slurry

由图 2、3 可知，单独加入 AlCl_3 时，沉降时间越长澄清效果越好。煤泥水上清液透光率随着 AlCl_3 用量的增加先增大后减小， AlCl_3 的药剂量为 0.048 mmol/L 时沉降效果最佳，沉降 5 min 透光率为 10% ，沉降 35 min 透光率可达 26% ，澄清速率为 $0.53/\text{min}^3$ ，当药剂量过大时反而不利于沉降。单独加入 FeCl_3 对提高上清液的澄清度比较有利，沉降时间越长澄清效果越好，沉降 30 min 之后透光率达到平稳。增加 FeCl_3 用量可以大幅增加煤泥水沉降速度，当 FeCl_3 的用量为 0.072 mmol/L 时，煤泥水沉降效果最佳，沉降 5 min 透光率为 16.1% ，沉降 35 min 透光率可达 49.8% ，澄清速率为 $1.12/\text{min}^3$ ，之后煤泥水上清液透光率随着药剂量的增加反而变小。由图 4 可知，随着 AlCl_3 用量的增加，煤泥水的电动电位迅速向正方向偏移，在添加量达到 0.4 mmol/L 之后 Zeta 电位趋于平稳，而且绝对值较大，说明过多的阳离子也可能在煤泥微细颗粒表面“过度”吸附，而使颗粒带正电，增加颗粒间的斥力，而对颗粒沉降产生不利影响。在药剂用量为 0.05 mmol/L 附近电位达到零电点，与试验结果基本吻合。由图 5 可知，当 FeCl_3 加入量小于 0.08 mmol/L 时，Zeta 电位的绝对值大幅减小，当药剂用量较大时，电动电位的绝对值偏大，说明 FeCl_3 在颗粒表面的吸附逐渐达到饱和，且电中和能力较强，在药剂用量为 0.08 mmol/L 附近电位达到零电点，沉降效果最好，药剂用量较大时絮凝效果变差，与试验结果基本吻合。

2.2 不同水质条件对煤泥水沉降的影响

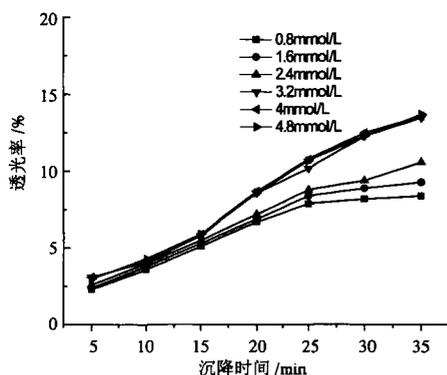


图 6 Ca^{2+} 浓度对煤泥水透光率的影响

Fig. 6 Effect of Ca^{2+} concentration on the transmittance

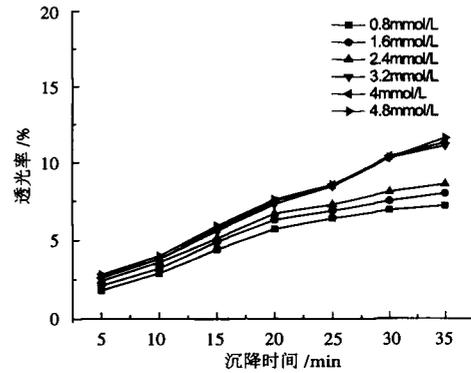


图 7 Mg^{2+} 浓度对煤泥水透光率的影响

Fig. 7 Effect of Mg^{2+} concentration on the transmittance

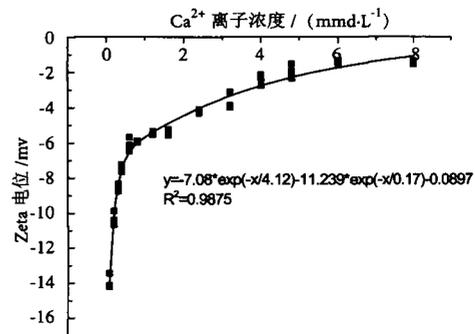


图 8 Ca^{2+} 浓度对煤泥水电动电位的影响

Fig. 8 Effect of Ca^{2+} concentration on the potential

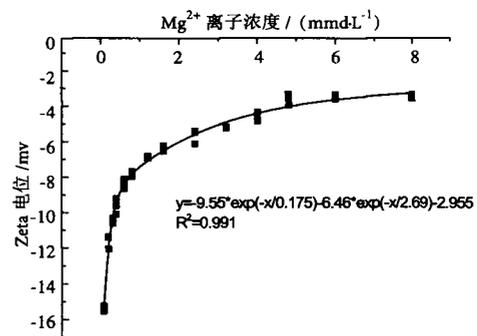


图 9 Mg^{2+} 浓度对煤泥水电动电位的影响

Fig. 9 Effect of Mg^{2+} concentration on the potential

由图 6、7 可知， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量的增加提高了水质硬度，试验证明水质硬度高，有利于煤泥沉降，但是影响并不明显。煤泥水沉降速度随着 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度的增加缓慢增大，当两种离子在悬浮液中浓度达到 3.2 mmol/L 之后，上清液透光率不再变化。当 Ca^{2+} 浓度为 3.2 mmol/L 时，沉降 5 min 透光率为 3.1% ， 35 min 时透光率为 13.6% ，澄清速率为 $0.35/\text{min}^3$ 。 Mg^{2+} 的浓度为 3.2 mmol/L 时，沉降 5 min 透光率为 2.7% ， 35 min 时透光率为 11.2% ，澄清速率仅为 0.28 min 。由图

8、9 可知, Ca^{2+} 离子和 Mg^{2+} 离子浓度的增加, 煤泥水的 Zeta 电位逐渐向正方向偏移, 浓度小于 0.8 mmol/L 时, 曲线斜率较大, 说明 Zeta 电位的降低速度很快, 随后这种降低趋势开始变缓, 这可能是由于起初双电层易于压缩, 但随着压缩程度的增大, 压缩双电层变得越来越困难, 从而使曲线的斜率变小, 说明 Ca^{2+} 在颗粒表面的吸附逐渐达到饱和, Ca^{2+} 的电中和效果较差, 所以单独使用时效果很差, 这与沉降试验观察到的现象基本吻合。 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的作用效果相似, 这是由于化学性质相似, 二价阳离子可以减少颗粒表面的负电性, 降低颗粒间的静电斥力, 使得颗粒较容易发生凝聚。由于 Ca^{2+} 离子的半径比 Mg^{2+} 离子的大, 在相同浓度下, Ca^{2+} 离子压缩双电层的效果优于 Mg^{2+} 离子。

2.3 NaCl 和 KCl 对煤泥水沉降的影响

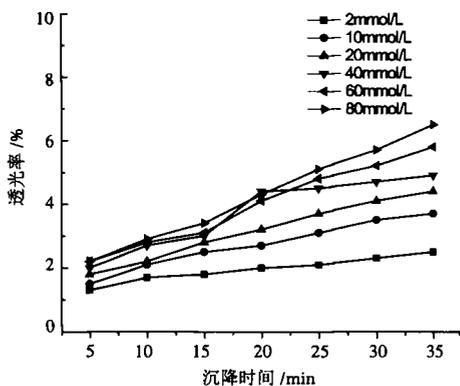


图 10 NaCl 用量对煤泥水透光率的影响
Fig.10 Effect of NaCl on the light transmittance

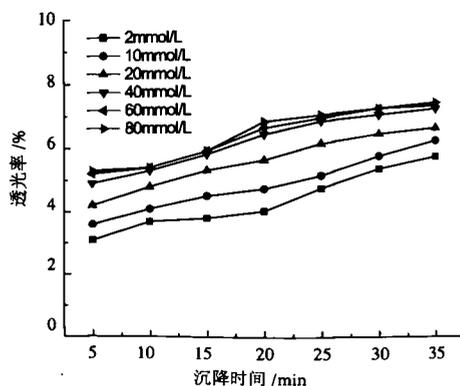


图 11 KCl 用量对煤泥水透光率的影响
Fig.11 Effect of KCl on the light transmittance

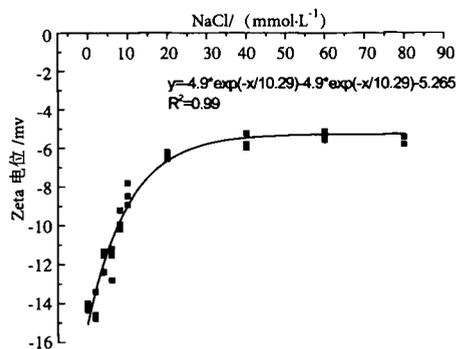


图 12 NaCl 用量对煤泥水电动电位的影响
Fig.12 Effect of NaCl on the potential of slurry

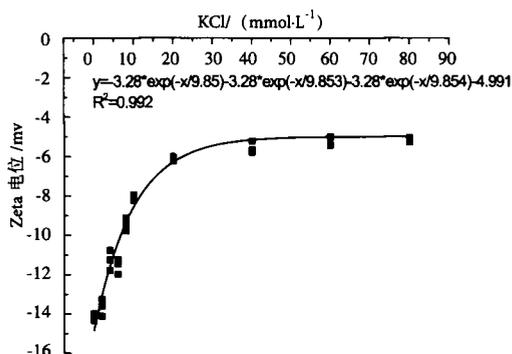


图 13 KCl 用量对煤泥水电动电位的影响
Fig.13 Effect of KCl on the potential of slurry

由图 10、11 可知, 单独加入 KCl 和 NaCl, 煤泥水基本不沉。在 NaCl 和 KCl 用量达到 40 mmol/L 之前, 增加药剂用量可以略微提升沉降效果, 而用量达到 40 mmol/L 之后, 沉降效果基本不再变化。煤泥水澄清速率仅为 0.14/min³ 左右。由图 12、13 可知, 随着 NaCl 和 KCl 用量的增加, 煤泥水的 Zeta 电位逐渐向正方向偏移, 在药剂用量达到 40 mmol/L 之后电位基本保持不变, 达到平衡时 Zeta 电位的绝对值在 5 mV 左右, 说明其电中和效果极差, 所以单独使用时煤泥水基本不沉, 这与絮凝沉降试验观察到的现象基本吻合。 K^+ 和 Na^+ 对 Zeta 电位的影响相似, 这可能主要是钾钠同属于碱金属, 化学性质相似, 但由于所带电荷数少, 所以对电位的影响不大。由于 K^+ 离子的半径比 Na^+ 离子的大, 压缩双电层的能力就稍大。在相同用量条件下, K^+ 离子压缩双电层的效果优于 Na^+ 离子。

3.4 作用机理分析

煤泥水中矿物微细颗粒因表面离解、吸附溶液中离子及离子交换等原因导致其表面荷负电,

根据 DLVO 理论, 这些荷负电的微细颗粒相互排斥, 在水中处于稳定的分散状态, 难以沉降。因此通常需要加入电解质以压缩煤泥颗粒表面双电层, 减小颗粒间的斥力, 使微细颗粒浓缩凝聚成较大颗粒, 以促进颗粒的沉降。由于煤泥水呈弱酸性, 当向煤泥水中添加氯化铝时, 其中铝阳离子存在的主要形式是 Al^{3+} , 在弱酸的环境下, Al^{3+} 会发生水解反应生成 $[Al(OH)]^{4+}$ 等形式的离子。铁阳离子存在的主要形式是 Fe^{3+} , 在弱酸的环境下, Fe^{3+} 会发生水解反应生成 $[Fe(OH)]^{2+}$ 、 $[Fe(OH)_2]^+$ 等形式的离子。根据羟基络合假说和表面沉淀理论, $[Al(OH)]^{4+}$ 等会与颗粒表面存在的大量硅羟基和铝羟基通过羟基络合产生吸附; 煤泥微细颗粒具有较大的比表面积, 表面能大, 会发生氢氧化铝在其表面的沉淀吸附。而对于氯化钾和氯化钠两种电解质而言, K^+ 和 Na^+ 为主要存在形式, 只有通过静电吸附来压缩煤泥微细颗粒表面的双电层。二价阳离子可以使得表面带负电的颗粒发生凝聚。主要体现在: 二价阳离子可以减少颗粒表面的负电性, 降低颗粒间的静电斥力, 使得颗粒较容易发生凝聚。

4 结 论

(1) 灰分高, 细泥含量高, 微细颗粒表面荷负电是高泥化煤泥水难以沉降处理的内在原因。高价阳离子 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 沉降效果优于低价的 K^+ 和 Na^+ 。达到最佳沉降效果时, Al^{3+} 的用量最少于 Fe^{3+} , 而 Na^+ 和 K^+ 的用量为 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 用量 500 倍的情况下, 沉降效果依然很差。达到零电点或

者平衡点时各电解质用量与达到最佳沉降效果时的用量基本一致。

(2) 可通过增加 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度来提高水质硬度, 水质硬度高, 有利于煤泥沉降, 但是影响并不明显。

(3) 在相同用量条件下, 半径大的离子相应的压缩双电层的能力要大些, 压缩双电层的效果优于半径小的离子。相应的沉降效果也优于半径小的离子。

参考文献:

- [1] 吴式瑜. 中国选煤发展三十年[J]. 煤炭加工与综合利用, 2009(1):1-4.
- [2] 煤炭科技十二五规划. 中国煤炭工业协会, 2010.
- [3] 刘晓梅, 刘炯天, 吕鑫磊. 煤泥水处理药剂综述[J]. 洁净煤技术, 2009, 5(5):20-24.
- [4] 徐初阳, 王少会. 絮凝剂和凝聚剂在煤泥水处理中的复配作用[J]. 矿冶工程, 2004, 24(3):41-43.
- [5] 王婕, 付晓恒, 胡二峰, 等. 煤泥絮凝分选超净煤的试验研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(8):1929-1935.
- [6] 陈忠杰, 闵凡飞, 朱金波, 等. 高泥化煤泥水絮凝沉降试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(9):117-120.
- [7] 林喆, 杨超, 沈正义, 等. 高泥化煤泥水的性质及其沉降特性[J]. 煤炭学报, 2010(2):312-315.
- [8] 冯莉, 刘炯天, 张明青, 等. 煤泥水沉降特性的影响因素分析[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(5):671-675.
- [9] 冯秀娟, 刘祖文, 朱易春. 混凝剂处理选矿废水的研究[J]. 矿冶工程, 2005, 25(4):27-29.
- [10] 马莹, 何静, 马荣骏. 三价铁离子在酸性水溶液中的行为[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(1):36-39.
- [11] 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.

Study on the Effect of Ionic Properties on Particle Surface Potential during Flocculation of Coal Slurry

Feng Zeyu, Dong Xianshu, Ma Xiaomin, Fan yuping

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: In this paper, the composition of the samples was analyzed by X-ray diffraction. The effects of the type and amount of the coagulants, the water quality conditions and the different ion radius on the settling performance of the high muddy mud were determined. Their mechanism was studied from the electric potentials. The results show that the effect of high valence Fe^{3+} and Al^{3+} on sedimentation is better than that of low valence K^+ and Na^+ . The water hardness is increased by increasing the concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} . The impact on the slime sedimentation is not obvious. The large radius ions have strong compress ability to double electric layer. Under the same dosage conditions, the effect of compressing the electric double layer is better than that of the small radius.

Keywords: Coalslurry; Settling; Coagulant; Zeta potential