

伊利石对煤泥水过滤机制的影响研究

王云飞, 李宏亮, 董宪姝, 姚素玲, 李志红

(太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 煤泥水中微细粒伊利石的表面的结构及存在的离子使其界面间作用过程十分复杂, 而微细伊利石表面易水化, 严重影响煤泥脱水。为了研究微细粒伊利石对煤泥水过滤性能的影响, 以阳离子表面活性剂 1831、阴离子表面活性剂 SDBS 以及非离子聚丙烯酰胺 NPAM 为助滤剂, 进行含伊利石煤泥水的过滤试验; 并借助 Materials Studio 8.0 软件, 通过分子动力学模拟 (MD) 从微观角度研究了微细伊利石表面对 1831、NPAM、SDBS 及 H₂O 的吸附行为, 进一步揭示过程中的微观作用机理。研究表明: 随伊利石质量分数的增加, 煤泥水的过滤时间延长和滤饼水分增加, 当伊利石质量分数超过 8% 后, 煤泥水的过滤脱水效果急剧恶化; 药剂用量小于 50 g/t 时, 1831 作用下含伊利石煤泥水的脱水速度的提升和滤饼水分的降低效果最好, NPAM 次之, SDBS 效果较差; 分子动力学模拟得出 H₂O 在伊利石 (001) 面聚集效果: SDBS>NPAM>1831, SDBS 作用下 H₂O 在伊利石表面更易聚集成水化膜。

关键词: 伊利石; 煤泥水; 过滤; 表面活性剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.04.035

中图分类号: TD 951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 04-0202-07

煤泥水是湿法选煤的产物, 煤泥脱水效果对选煤厂生产的影响极大^[1-2]。选煤厂生产过程中, 黏土矿物泥化, 从而产生解离度很高的煤泥水, 这是煤泥脱水困难的主要原因^[3]。煤泥水中伊利石为 2:1 型黏土矿物, 微细粒伊利石极易泥化, 形成的多个端面与煤泥水溶液作用复杂^[4]。彭陈亮、Underwood 等分别对蒙脱石和高岭石表面水化机理进行了相关研究^[6]。Lee 等研究了溶液中不同离子的含量对云母表面水化的影响^[7-8]。王智等人研究了伊利石等不同种类黏土矿物对水泥水化的影响^[9]。杜佳等进行了水合氢离子在伊利石 (001) 面和 (010) 面吸附的密度泛函研究^[10]。综上可见, 目前

诸多学者对伊利石水化作用的研究多集中在研究伊利石亲水性能和水化机理, 而缺少对伊利石水化作用与过滤效果之间作用机制的研究。

本文利用阳离子型助滤剂十八烷基三甲基氯化铵 1831、阴离子型助滤剂十二烷基苯磺酸钠 SDBS 和非离子型助滤剂聚丙烯酰胺 NPAM, 进行了伊利石对煤泥水过滤的影响研究, 借助 Materials Studio 8.0 软件, 以煤泥水中微细粒伊利石为研究对象, 基于分子动力学理论模拟水分子、1831、SDBS 和 NPAM 在伊利石表面的吸附行为, 进一步揭示过滤过程中的微观作用机理, 以期改进选煤厂高泥化煤泥水过滤提供借鉴。

收稿日期 2020-03-04; 改回日期: 2020-04-17

基金项目: 重点国际 (地区) 合作研究项目 (51820105006); 山西省自然科学基金项目 (201901D111075)

作者简介: 王云飞 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事矿物加工工程方面的研究工作。

通信作者: 姚素玲 (1969-), 女, 博士, 副教授, 主要从事矿物加工领域的教学与科研工作, E-mail: yaosuling@tyut.edu.cn。

1 试验

1.1 试验样品

1.1.1 煤样

煤样来自西曲选煤厂的块精煤，将煤样破碎至 0.5 mm 以下，并进行 0.074 mm 分级。煤样粒度组成分析参照《煤炭筛分试验方法》（GB/T 477-2008），结果见表 1。

表 1 煤样粒度组成

Table 1 Particle size composition of coal samples

煤样粒级/mm	煤样产率/%	煤样灰分/%
-0.5+0.074 mm	70.32	9.9
<0.074	29.68	9.1
合计	100.00	9.5

用 Microtrac S 3500 粒度分析仪对 -0.074 mm 粒级煤样进行粒度组成分析。-0.045 mm 粒级累计产率为 63.63%；-0.074 mm 粒级煤样的中值半径为 D50=0.013 mm。

1.1.2 伊利石

伊利石来自吉林安图县的伊利石原矿。对伊利石原矿提纯，工艺流程见图 1。

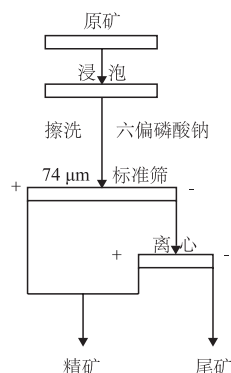


图 1 伊利石提纯工艺流程

Fig. 1 Purification flowsheet of Illite

用 Mini Flex600 型 X 射线衍射仪对伊利石原矿及精矿进行 XRD 分析，结果见图 2。

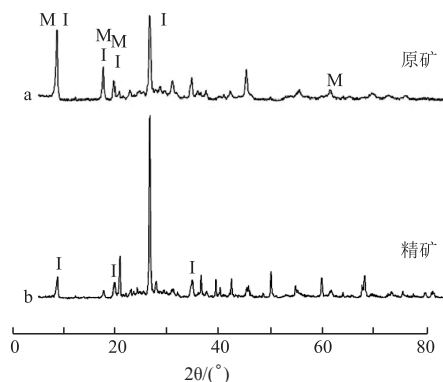


图 2 伊利石提纯前后的 XRD

Fig. 2 XRD patterns of illite before and after purification

由图 2 可见，精矿中白云母特征衍射峰明显减少，说明精矿中白云母杂质含量很少。精矿中伊利石特征衍射峰的强度较原矿提升幅度较大，说明原矿中的其他杂质大量被除去。综上所述，提纯后的原矿中的杂质大量被除去，得到精矿的伊利石纯度明显提升。

1.1.2 药剂

试验所用药剂 1831、NPAM 及 SDBS 均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 过滤

利用课题组设计的煤泥水过滤装置^[11]，在压力 0.6 MPa 下进行过滤脱水试验，将 -0.074 mm 的煤样和伊利石精矿配制浓度为 200 g/L 煤泥水。滤饼水分的计算公式，见式（1）。

$$M = \frac{(m_1 + m_2 - m_3)}{m_2} \quad (1)$$

式中：M- 滤饼水分，%；m₁- 皿质量，g；m₂- 样品质量，g；m₃- 烘干后质量，g。

采用滤饼表面水分抽干的时间作为过滤结束时间，脱水速度的计算公式，见式（2）。

$$V_i = \frac{V_i}{(S \cdot T_i)} \quad (2)$$

式中: V_i -脱水速度, $\text{mL}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$; V_i -滤液体积, mL ; T_i -脱水时间, s ; S -过滤面积, cm^2 。

1.2.2 分子模拟

(1) 伊利石模型的构建

伊利石的结构式为 $\text{KAl}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{20}(\text{OH})$, 晶胞参数和原子坐标来源于美国晶体数据学家数据库, 分别见表 2 和表 3。建构出 $(5\times 3\times 1)$ 的伊利石超晶胞, 包含两个伊利石片层。超晶胞中总共含 15 个晶胞, 见图 3。

表 2 原子坐标

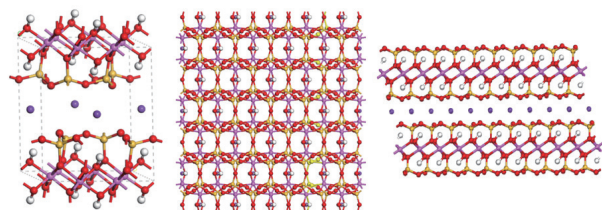
Table 2 Atomic coordinates

Atom	x	y	z
K	0	0.5	0.5
Al	0.5	0.1667	0
Si	0.4191	0.3280	0.2688
O1	0.3487	0.3100	0.1063
O2	0.4984	0.5	0.3131
O3	0.6715	0.2246	0.3350
OH	0.4191	0	0.1006

表 3 晶胞参数

Table 3 Cell parameters

a	b	c	α	β	γ	空间群类型
5.2021	8.9797	10.226	90	101.57	90	C2/m



伊利石晶胞

俯视

侧视

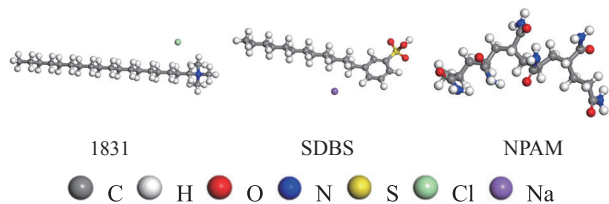


图 3 伊利石模型

Fig. 3 Illite model

(2) 药剂分子的构建

药剂分子采用 Dmol3 模块构建, 几何优化采用 PW91 泛函。药剂分子模型见图 4。



1831

SDBS

NPAM



图 4 药剂分子模型

Fig. 4 Molecular model of filter aid

(3) 伊利石 / 药剂 / 水界面模型的构建

采用 Amorphous Cell 模块在伊利石表面上加入水分子层, 在水分子层上加真空层防止对界面吸附的干扰, 见图 5。

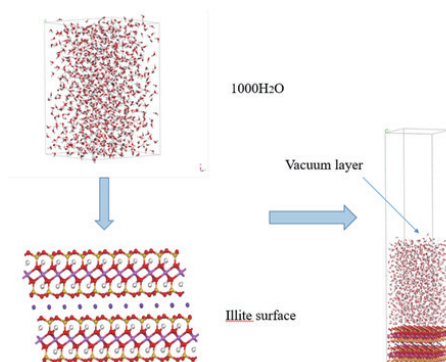


图 5 伊利石 / 水界面初始模型

Fig. 5 Initial model of illite / water interface

(4) 计算方法

采用 Forcite 模块进行水溶液中伊利石表面的吸附行为的分子动力学模拟。采用 PCFF-interface 力场, 温控 (300 K) 用 nose 函数和 nvt 系综弛豫。对整个界面模型几何优化 (共轭梯度法), 精度为 Ultra-fine, 让体系达到平衡态 (300 ps)。

2 结果与讨论

2.1 过滤脱水试验

2.1.1 伊利石质量分数对煤泥水过滤的影响

对 0%、4%、8%、12%、16%、20% 和 24% 质量分数下的含伊利石煤泥水过滤, 结果见图 6。

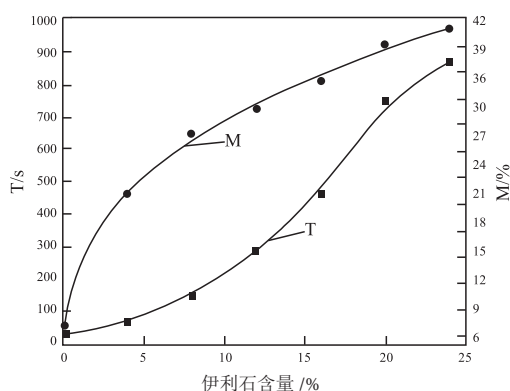


图 6 伊利石含量对煤泥水过滤的影响

Fig. 6 Effect of illite content on slime water filtration

由图 6 可见，随着伊利石质量分数的增加，含伊利石煤泥水的过滤时间逐渐增加，且滤饼水分相应增加。由图 6 可见，伊利石含量达到 8% 后，过滤时间曲线斜率急剧增加，煤泥水过滤时间延长，脱水速度降低，煤泥水过滤脱水效果显著恶化；伊利石含量达到 8% 后，滤饼水分随伊利石含量的增长幅度变缓。

2.1.2 伊利石对煤泥助滤脱水的影响

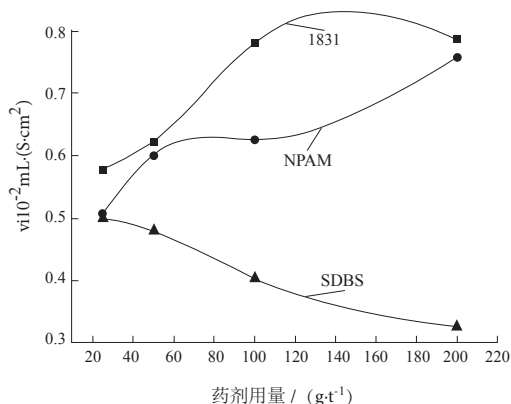


图 7 含伊利石煤泥水不同药剂用量下的脱水速度
Fig. 7 Dewatering rate of illite bearing slime water under different dosages

(1) 助滤剂含量对含伊利石的煤泥过滤脱水速度的影响

图 7 是含伊利石 20% 的煤泥水在不同药剂用量下的脱水速度，未加助滤剂时，脱水速度为 $0.279 \times 10^{-2} \text{ mL}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ 。由图可见，随着 1831 药剂用量的增加，含伊利石煤泥水的脱水速度先增加后降低；在 NPAM 作用下含伊利石煤泥水的脱水速度基本呈增加趋势；在 SDBS 作用下含伊利石煤泥水的脱水速度则呈降低趋势，不利于脱水。与 NPAM 相比，1831 助滤下含伊利石煤泥水的脱水速度更大，药剂用量为 100 g/t 时，1831 作用下含伊利石煤泥水的脱水速度为 NPAM 作用下脱水速度的 1.25 倍，表明 1831 对含伊利石煤泥水的脱水速度提升作用更佳。

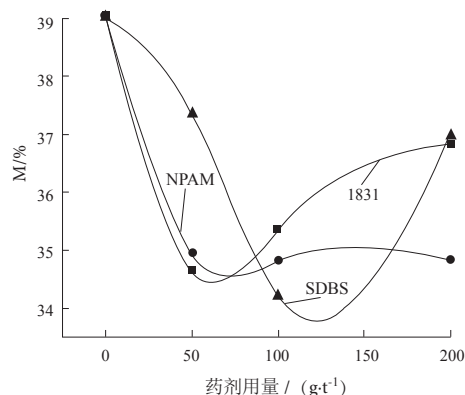


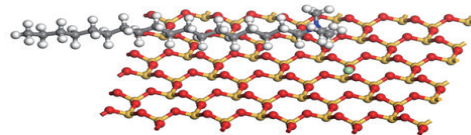
图 8 含伊利石煤泥水不同药剂用量下的滤饼水分
Fig. 8 Water content of filter cake in illite bearing slime water with different dosages

(2) 助滤剂用量对含伊利石的煤泥过滤滤饼水分的影响

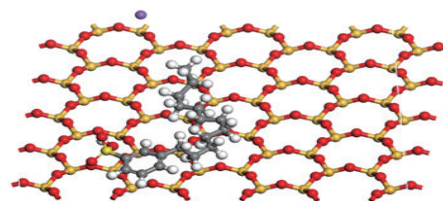
图 8 是含伊利石 20% 的煤泥水不同药剂用量下的滤饼水分。由图可见：随 NPAM 用量的增加，含伊利石煤泥水的滤饼水分降低至 34.6% 后呈小幅度的上升趋势；随着 1831 和 SDBS 用量的增加，含伊利石煤泥水的滤饼水分先降低后升高；当药剂用量在 0 ~ 50 g/t，不同助滤剂作用下的滤饼水分：SDBS > NPAM > 1831，表明在此条件下 1831 对含伊利石煤泥水的滤饼水分降低效果更显著。SDBS 助滤时，需加大药剂剂量才能获得较好结果。结合图 7 结果可以得出不同助滤剂的脱水效果为 1831 > NPAM > SDBS。

2.2 分子模拟

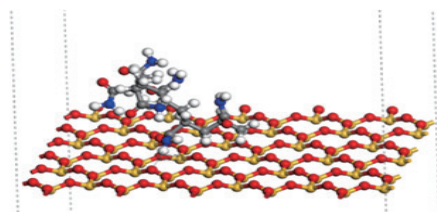
2.2.1 不同助滤剂的空间平衡结构



(a) 1831 在伊利石表面的平衡结构



(b) SDBS 在伊利石表面的平衡结构



(c) NPAM 在伊利石表面的平衡结构

图 9 不同药剂在伊利石表面上吸附的平衡结构

Fig. 9 Adsorption equilibrium structures of different filter aids on illite surface

图 9 为不同药剂在伊利石 (001) 面上的空间平衡结构。

图中只是 1831、SDBS 和 NPAM 三种不同助滤剂与伊利石表面结构, 而将表面的水分子隐去。由图 9(a) 可见, 1831 结构形变小, 药剂的极性基头朝向伊利石 (001) 面, 非极性碳链朝外, 说明 1831 溶液中的存在形式对伊利石 (001) 面的水分子的吸附存在重要影响; 由图 9(b) 可见, SDBS 结构发生严重扭曲, 且药剂在溶液中解离出 Na^+ , 而 Na^+ 水化能力要高于伊利石层间的 K^+ , 说明 SDBS 在溶液中的存在形式对伊利石 (001) 面的水化抑制效果不佳, 与前文试验结果吻合; 由图 9(c) 可见, NPAM 吸附结构稳定, 变形小。

2.2.2 原子沿表面法线方向的浓度分布

(1) 药剂分子中碳链 C-C 原子浓度分布曲线

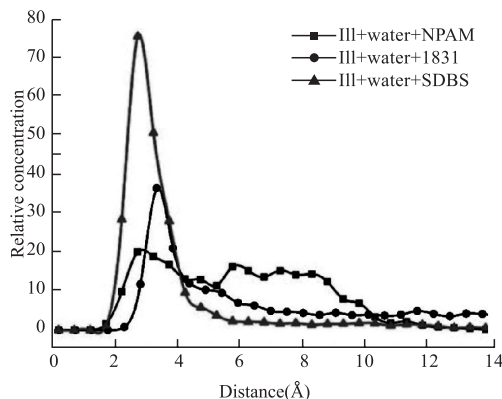


图 10 药剂分子中 C-C 浓度分布曲线

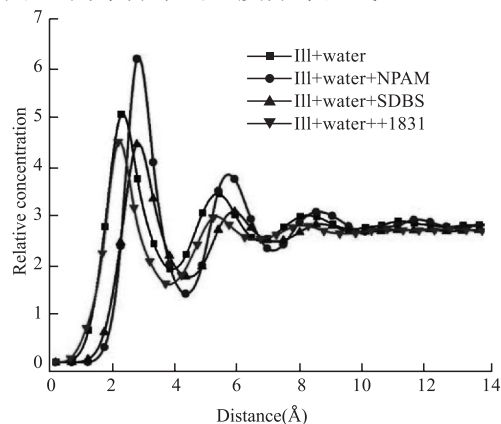
Fig. 10 The concentration profiles of C-C in the normal direction of illite (001) surface.

图 10 为药剂分子中碳链 C-C 原子浓度分布曲线。由图可见, 1831 作用下, 碳链 C-C 集中在

距离伊利石 $2 \sim 8 \text{ \AA}$ 范围内, 结合空间结构图可知, 1831 中 C-C 与伊利石 (001) 面法线以一定的倾角吸附于伊利石 (001) 面; SDBS 作用下, 碳链 C-C 中的大部分集中在距离伊利石 $3 \text{ \AA}$ 的位置, 造成这一区域相对浓度较高, 与空间结构图相吻合, SDBS 在伊利石 (001) 面发生自聚团现象, 且在表面法线的倾角较 1831 更大; NPAM 作用下, NPAM 碳链 C-C 整体上呈现出相对均匀的浓度分布曲线, 同时, 它存在距伊利石距离最远的部分, 与空间结构图相吻合。

(2) 水分子浓度分布曲线

图 11 为水分子的浓度分布曲线。

图 11 H_2O 浓度分布曲线Fig. 11 The concentration profiles of H_2O in the normal direction of illite (001) surface.

由图 11 可见, 在不添加药剂的情况下, 距离表面 $0 \sim 14 \text{ \AA}$ 界面处出现 4 个浓度峰位。第一个浓度峰距离伊利石表面法线方向约为 $2.75 \text{ \AA}$ 处, 相对浓度约 5.2; 第二个浓度峰距离伊利石表面法线方向约为 $5.5 \text{ \AA}$ 处, 相对浓度约 3.5; 第三个浓度峰距离伊利石表面法线方向约为 $8 \text{ \AA}$ 处, 相对浓度约 2.9; 第四个浓度峰距离伊利石表面法线方向约为 $11 \text{ \AA}$ 处, 相对浓度约 2.8; 之后相对浓度基本趋于稳定, 并保持一定的上升趋势。总体结果表明伊利石对水分子有强的吸附能力。

由图 11 还可以看出, 在第一个峰中, 三种助滤剂作用下的峰强按照 $\text{NPAM} > \text{SDBS} > 1831$ 的顺序降低, 说明水分子 H_2O 在伊利石表面形成的水

分子浓度强度,按照 NPAM>SDBS>1831 的顺序递减。在第一个峰位结束后,随着距离的增加,药剂分子的影响逐步减弱,形成第二个和第三个递减的峰,随后水分子浓度基本趋于稳定,并保持一定的上升趋势,在更远处接近体相水。在第一个峰中,峰位的形成位置 SDBS<NPAM<1831,SDBS 作用下伊利石 (001) 面更易形成水化膜,不利于脱水,和试验结果比较吻合。综上所述,1831 作用下的疏水性更好,更有利于煤泥水的处理。

2.2.3 原子间径向分布函数

图 12 为三种不同药剂作用下的原子径向分布函数 (伊利石表面的 OI 与水分子的 Hw 间)。

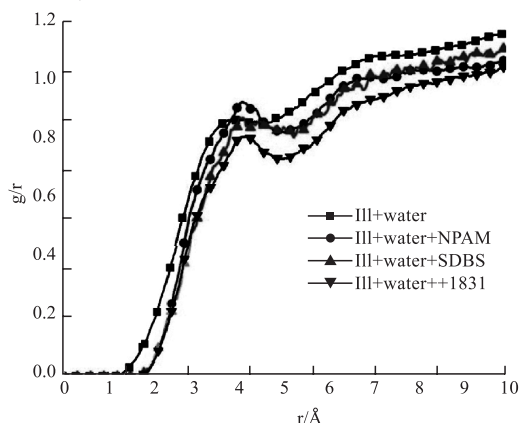


图 12 OI 与 Hw 的径向分布函数

Fig. 12 Radial distribution function of OI of illite (001) surface and HW in H₂O

由图 12 可见,三种不同药剂作用下 OI 与 Hw 间的径向分布函数呈现出的强弱关系 SDBS > NPAM > 1831,按照 SDBS > NPAM > 1831 的顺序,OI 对 Hw 的 $g(r)$ 值变大,表明伊利石 (001) 面对水分子的吸引力变强,使得表面 OI 周围的水分子数量增加。在距离 OI 原子 2 ~ 4 Å 范围内,Hw 数量迅速增加,形成第一个峰位,之后在距离 OI 原子 4 ~ 5 Å 范围内 $g(r)$ 值有一定程度的减小,说明在这个区间内,在药剂作用下水分子在 OI 原子周围的密度是相对减小的,而后 $g(r)$ 值又呈现出上升趋势,这是由于水分子在伊利石 (001) 面形成第二个强的水层的影响造成的。

3 结论

(1) 随着煤泥水中伊利石质量分数的增加,含伊利石煤泥水的过滤时间延长和滤饼水分增加;当煤泥中伊利石含量为 8% 后,煤泥水过滤脱水效果急剧恶化。

(2) 药剂用量小于 50 g/t 时,1831 作用下含伊利石煤泥水的脱水速度的提升和滤饼水分的降低效果最好,NPAM 次之,SDBS 效果较差。

(3) H₂O 在伊利石 (001) 面聚集效果: SDBS > NPAM > 1831,1831 非极性碳链朝外且变形很小,对伊利石表面疏水改性效果明显;SDBS 作用下在该面水分子聚集更易形成水化膜,不利于煤泥水处理。

参考文献:

- [1] 张明旭. 选煤厂煤泥水处理 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2005.
- [2] Zhang M X. Slime water treatment in coal preparation plant [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2005.
- [3] 刘国强, 刘文礼, 王东辉, 等. 蒙脱石水化膨胀抑制对煤泥水过滤的影响 [J]. 煤炭学报, 2018, 43(S2): 553-559.
- [4] Liu G Q, Liu W L, Wang D H, et al. Effect of hydration expansion inhibition of Montmorillonite on sludgy water filtration [J]. Acta Coal Sinica, 2018, 43(S2): 553-559.
- [5] 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(02): 138-141.
- [6] Lin Z, Yang C, Shen Z Y, et al. Properties and sedimentation of highly argilized slime water [J]. Acta Coal Sinica, 2010(02): 138-141.
- [7] 王晋, 房晓红, 曾凡桂, 等. 伊利石 1M 多型结构模型的构建及 XRD 模拟 [J]. 硅酸盐学报, 2015(8): 150-154.
- [8] Wang J, Fang X H, Zeng F G, et al. Construction and XRD simulation of illite 1M multi-structure model [J]. Acta Silicate Sinica, 2015(8): 150-154.
- [9] 彭陈亮. 蒙脱石界面水化及疏水调控机理的量子力学/分子动力学研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2016.
- [10] Peng C L. Quantum mechanics/Molecular Dynamics study on interface hydration and hydrophobics regulation mechanism of Montmorillonite [D]. Huainan: Anhui University of Science

and Technology, 2016.

[6] Underwood T, Erastova V, Greenwell HC. Wetting effects and molecular adsorption at hydrated kaolinite clay mineral surfaces[J].

The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(21): 1-4.

[7] Lee SS, Paul F, Nagy Kathryn L, et al. Monovalent ion adsorption at the muscovite (001)-solution interface: relationships among ion coverage and speciation, interfacial Water Structure, and substrate relaxation[J]. Langmuir, 2012, 28(23): 8637-8650.

[8] Lee SS, Paul F, Park C, et al. Hydrated cation speciation at the muscovite (001)-water interface[J]. Langmuir, 2010, 26(22): 16647-16651.

[9] 王智, 王林龙, 王应, 等. 单矿物粘土对水泥砂浆性能及水泥水化的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(12): 3067-3074.

Wang Z, Wang L L, Wang Y, et al. Effect of single mineral clay on cement mortar properties and cement hydration [J]. China Silicate Bulletin, 2014, 33(12): 3067-3074.

[10] 杜佳, 闵凡飞, 张明旭, 等. 水合氢离子在伊利石 (001) 面和 (010) 面吸附的密度泛函研究 [J]. 煤炭学报, 2018, 43(9): 2625-2632.

Du J, Min F F, Zhang M X, et al. Density functional study on the adsorption of hydronium ions on illite (001) and (010) surfaces [J]. Acta Coal Sinica, 2018, 43(9): 2625-2632.

[11] 陈茹霞, 樊玉萍, 冯泽宇, 等. 浓度和粒度对细粒煤滤饼结构影响的研究 [J]. 中国矿业, 2017(2): 133-138.

Chen R X, Fan Y P, Feng Z Y, et al. Study on the influence of concentration and particle size on the structure of fine coal filter cake [J]. China Mining, 2017(2): 133-138.

Study on Effect of Illite on the Filtration Mechanism of Coal Slime Water

Wang Yunfei, Li Hongliang, Dong Xianshu, Yao Suling, Li Zhihong

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

Abstract: The surface structure and the existence of ions on the surface of fine illite in slime water make the interface interaction very complex. While the surface hydration of fine illite affects the dewatering of slime. In order to study the effect of fine illite on the filtration performance of coal slime water, the filtration experiments of coal slime water containing illite were carried out with cationic surfactant (1831), anionic surfactant (SDBS) and nonionic polyacrylamide (NPAM) as the filter aids. The fine illite was studied from the molecular / atomic point of view by molecular dynamics simulation with the help of Materials Studio 8.0 software the adsorption of 1831, NPAM, SDBS and H₂O on the surface of illite further reveals the micro mechanism of action in the process. The results show that with the increase of illite content, the filtration time and cake water content of coal slurry increase. When the illite content is more than 8%, the filtration dehydration effect of coal slime water deteriorates sharply; When the dosage of the agent is less than 50g / t, the dehydration speed of the slime water containing illite and the water content of the filter cake are the best, NPAM is the second, and SDBS is the worst; the results of MD shows that the combined effect of the water molecules on the illite (001) surface is SDBS > NPAM > 1831, and the hydration membrane is easier to form on the illite (001) surface under the effect of SDBS.

Keywords: Illite; Slime water; Filtration; Surfactant

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告