

淀粉接枝丙烯酰胺与聚丙烯酰胺对高岭土动态絮凝差异的研究

高博¹, 刘新辉¹, 姚雷¹, 袁雪¹, 谢永鑫¹, 卜祥宁^{2,3}, 沙杰^{1,2,3}

1. 陕西新能选煤技术有限公司, 陕西 西安 710100;
2. 中国矿业大学 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116;
3. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116

中图分类号: TD923.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)01-0024-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.01.003

摘要 高岭土等黏土矿的存在是煤泥水沉降效果差的主要原因, 目前尚未有关于难沉降煤泥水动态絮凝过程的研究。相较于聚丙烯酰胺(PAM)合成单体的毒性, 淀粉接枝丙烯酰胺(SAM)合成的单体可降解性好。为此, 以高岭土为研究对象, 系统对比了 SAM 与 PAM 对高岭土动态絮凝过程的影响。首先, 考察了不同 SAM 与 PAM 用量下的沉降速度和絮凝效果。随后, 通过聚焦光束反射测量(FBRM)和颗粒录影显微镜(PVM)技术研究了高岭土悬浮液在 SAM 和 PAM 作用下的不同粒径颗粒数量变化。沉降实验和 FBRM-PVM 测试结果表明, PAM 能够形成更多的+100 μm 大絮团, 使得 PAM 具有更好的沉降效果; SAM 形成的絮团更稳定, 对细颗粒的絮凝效果更好。最后, 通过 FBRM 获得的数据, 基于 Smoluchowski 模型计算了 PAM 和 SAM 作用下高岭土的絮凝动力学参数, 发现 PAM 作用下的絮凝指数明显高于 SAM, 同时-30 μm 和 30~60 μm 颗粒数量的动态变化主导了絮凝动力学中絮团的形成过程。总体而言, PAM 可以形成更多的、松散的大絮团, 有利于高岭土的快速沉降, 但对微细颗粒絮凝效果不佳。相较于 PAM, SAM 独特的多链立体网状结构, 有利于微细颗粒絮凝和形成稳定的絮团, 从而避免选煤厂洗水系统中细泥的循环积累。

关键词 淀粉; 接枝共聚; 聚丙烯酰胺; FBRM-PVM; 絮凝动力学; 高岭土

黏土矿物包括高岭石、蒙脱石和伊利石等, 普遍存在于选煤厂浮选尾矿中^[1-2]。黏土矿物在水中泥化分散形成的颗粒粒度细、电负性强, 呈现稳定的胶体状态, 导致黏土矿物难以快速聚集沉降, 给选煤厂洗水闭路循环带来挑战^[3]。凝聚剂和絮凝剂是提高黏土矿物絮凝沉降效果的主要药剂。凝聚剂主要为无机电解质(如铝盐和铁盐), 通过压缩黏土颗粒表面的双电层促进微细颗粒的聚集成凝聚体, 从而提高沉降效果^[4]。絮凝主要借助“架桥”作用把微细颗粒连接在一起形成絮团^[5]。常见的絮凝剂分为无机絮凝剂(如聚合氯化铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铁等)和有机絮凝剂(如聚丙烯酰胺、聚环氧乙烷等)^[6]。无机絮凝剂价格相对较低, 但用量大、絮体小、稳定性差、存在有毒金属离子残留风险^[7]; 此外, 无机絮凝剂性能受处理介质的 pH 值、温度等因素影响较大^[8]。聚丙烯酰胺是应用最广的有机絮凝剂, 但其在黏土含量高的情况下处理效

果不理想, 主要原因是难以有效地絮凝微细颗粒, 且合成 PAM 的单体有强毒性^[9]。为此, 高效、生态友好的絮凝剂的开发迫在眉睫。

近年来, 以淀粉、壳聚糖和纤维素等聚合物生物资源为基本材料, 通过一系列处理程序衍生出的天然聚合物絮凝剂受到了相当大的关注^[10-11]。在所有天然聚合物絮凝剂中, 天然淀粉在水和尾矿处理领域越来越受到关注^[12-13]。然而, 淀粉在实际使用中具有许多缺点, 包括分子量低、水溶性差等^[14]。因此, 需要进行适当的物理改性或化学改性以获得具有特定性能的淀粉改性絮凝剂, 如糊化、醚化、酯化和接枝^[13-15]。在各种改性技术中, 淀粉接枝改性技术具备明显的成本优势, 最具代表性的是淀粉接枝丙烯酰胺(SAM), 以刚性淀粉为骨架, 结合柔性丙烯酰胺作为侧链^[16]。SAM 将淀粉良好的降解性与丙烯酰胺优异的絮凝性结合在一起, 形成网状大分子结构, 无毒、成本低且可降

收稿日期: 2023-10-16

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52204296)

作者简介: 高博(1995—), 男, 陕西省榆林市人, 工程师, 主要从事选煤技术管理工作, E-mail: m18681902752@163.com。

通信作者: 卜祥宁(1990—), 男, 讲师, 博士(后), 硕士研究生导师, 研究方向为微细物料分离过程强化, E-mail: xiangning.bu@foxmail.com。

解^[9,16-17]。近些年, SAM 在难沉降煤泥水处理中展现出较好的应用效果。高岭石和蒙脱石等黏土矿物是难沉降煤泥水中常见的矿物^[2,18-20]。降林华等^[19]通过接枝共聚反应合成的 SAM 对煤泥水和高岭土悬浮体絮凝效果比 PAM 更好, 能使煤泥水中的细泥颗粒形成较大的絮团而快速沉降, 固液分离效果好, 且具有价廉、无毒等特点。相较于非离子型 SAM, 孙英利等^[9]发现阳离子型 SAM 在处理煤泥水时的 pH 值适用范围广、絮凝时间短以及上清液浊度低。高明和徐强^[21]通过溶液聚合方法合成了两性 SAM 絮凝剂, 其絮凝效果好于洗煤厂常用的 PAM, 表现在煤泥水沉降后上清液透光率更高。丁淑芳等^[17]制备的羟丙基 SAM 相较于 PAM 和 PAC(聚合氯化铝)可以形成尺寸更大、稳定性更好的絮团, 有利于煤泥水快速沉降。

在絮凝过程中, 絮凝动力学及絮团形成过程的动态研究对于深入揭示絮凝作用机理具有十分重要的意义^[22]。然而, 目前尚未有关于 SAM 对煤泥水絮凝动力学的研究报道。为此, 本文以难沉降煤泥水中的高岭土为研究对象, 首先对比了 SAM 和 PAM 对高岭土悬浮液的沉降和絮凝效果; 其次, 借助 FBRM 实时监测高岭土悬浮液体系中不同大小颗粒的数量变化, 考察 SAM 和 PAM 形成的高岭土絮团的大小和稳定性等; 最后, 基于絮凝动力学理论分别计算了 SAM 和 PAM 条件下高岭土絮凝动力学参数。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

高岭土样品购自国药集团(1332-58-7, 化学纯, 烧失量≤15.0%)。PAM(1 000 万分子量)采购自国药集团。SAM 根据文献^[17]制备得到。FBRM G400 聚焦光束反射测量仪和 ParticleView V19 颗粒录影测量仪, 美国梅特勒-托利多公司。

1.2 方法

1.2.1 沉降实验

称取一定量的高岭土样, 加入纯水后配制成 20 g/L 的试样。高岭土原矿的平均弦长为 10.5 μm 左右(FBRM 测试结果)。将试样以磁力搅拌器在 1 000 r/min 的转速下分散 4 min, 之后加入絮凝剂继续搅拌 2 min。将处理好的试样倒入 250 mL 的量筒中, 上下倒置 5 次, 使试样混合均匀, 然后静置, 每隔一段时间读取沉降区与上清液界面的量筒刻度, 实验结束后取上清液, 用浊度仪测定其浊度。

1.2.2 FBRM-PVM 测试

称取一定量的高岭土样, 在 500 mL 烧杯中与纯

水混合均匀后配制成 5 g/L 的试样, 并在磁力搅拌器 1 000 r/min 的转速下分散 4 min。将处理好的试样在 700 r/min 分散条件下通过 FBRM 测试。

待原样粒度稳定 5 min 后加入絮凝剂继续测定 10 min。通过 PVM 实时在线记录颗粒的图像信息, 可以将颗粒形成絮团的过程可视化, 进一步絮团形成的动力学机理。需要说明的是, 后续 FBRM 实验对粒度的描述皆为弦长。当颗粒通过测量区域时, 聚焦光束击中颗粒的一侧时被反射直到颗粒的另一侧, 此过程中的增强信号会被持续检测到, 这个反射时间乘以扫描速度就得到了距离, 称为颗粒的“弦长”^[23]。根据式(1)计算平均弦长:

$$C_{\text{mean}} = \frac{\sum_{i=1}^k N_i C_i}{\sum_{i=1}^k C_i} \quad (1)$$

式中: N_i 是弦长为 C_i 的颗粒数量。

需要明确的是, 由 FBRM 测得的粒子平均弦长一般都要比实际平均粒径大得多^[22-24]。

2 实验结果与讨论

2.1 沉降实验结果

絮凝剂用量(SAM 和 PAM)对高岭土沉降高度的影响如图 1 所示。由图 1 可知, 不同浓度的 SAM 与 PAM 作用于高岭土悬浮液后, 随着沉降时间的增加, 高岭土的沉降高度均呈现逐渐增加的趋势。同一种絮凝剂条件下, 在沉降时间相同时, 随着药剂用量由 0 g/t 增加至 500 g/t, 沉降高度逐渐增大, 这表明絮凝剂用量的增加会加速高岭土的沉降。随着药剂用量的增加, 越来越多的高岭土的颗粒在分子絮凝剂“架桥”作用下形成絮体, 絮体数量和尺寸的大幅增加导致沉降速度逐渐加快^[2]。当药剂用量低于 375 g/t 时, PAM 作用后的高岭土的沉降速度与 SAM 几乎一致。当药剂用量高于 375 g/t 时, PAM 作用后的高岭土的沉降速度明显快于 SAM。对于 SAM 来说, 随着药剂用量由 125 g/t 增加至 500 g/t, 悬浮液的沉降速度略有增加, 但是增幅微弱。不同 SAM 用量条件下, 沉降时间 1 min 后沉降高度变化趋势趋于一致。随着 PAM 用量的增加, 沉降速度之间表现出明显的差异, 尤其是絮凝剂用量达到 500 g/t 时, 沉降 30 s 时沉降层的高度就达到 16 cm。

絮凝剂用量(SAM 和 PAM)对高岭土悬浮液上清液浊度的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 总体而言, 高岭土悬浮液在两种絮凝剂作用后, 悬浮液的浊度均呈现先降低后增加的趋势, 这是由于高剂量的絮凝剂会由于絮凝剂分子间的相互作用而削弱絮凝性能, 这

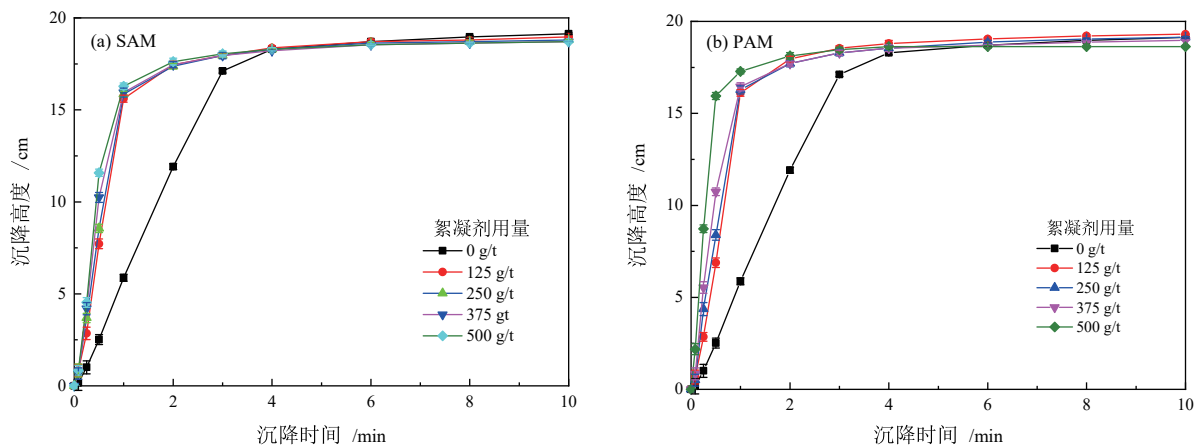


图 1 絮凝剂用量对高岭土悬浮液沉降高度的影响

Fig. 1 Effect of flocculant dosage on sedimentation height of kaolin suspension

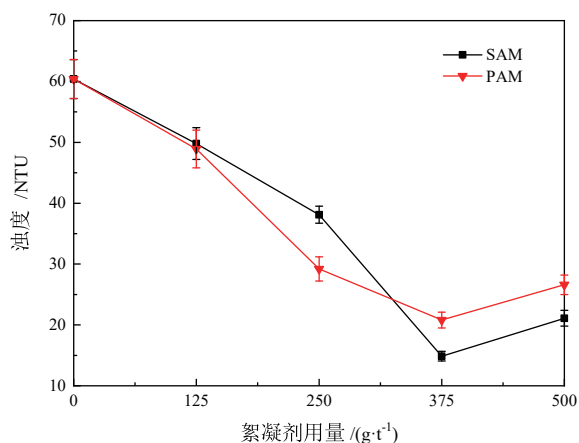


图 2 絮凝剂用量对高岭土悬浮液上清液浊度的影响

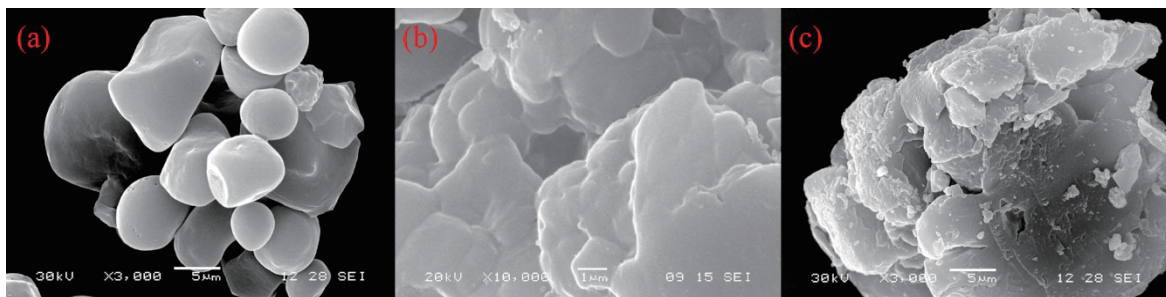
Fig. 2 Effect of flocculant dosage on turbidity of the supernatant of kaolin suspension

与其他学者的研究结果是一致的^[25-26]。具体来说,随着絮凝剂用量由 0 g/t 增加至 500 g/t, SAM 作用后悬浮液浊度先降低后增加,在 375 g/t 时达到最低为 14.86 NTU; PAM 作用后悬浮液浊度先降低后增加,在 375 g/t 达到最低为 20.8 NTU; 当药剂用量低于 250 g/t 时, SAM 作用后的悬浮液浊度高于 PAM, 当药剂用量大于 375 g/t 时, SAM 作用后的悬浮液浊度低于 PAM。淀粉、PAM 和 SAM 的电子扫描显微镜结果如图 3 所示。相较于淀粉和 PAM, 接枝后的 SAM 表面变得粗糙, 同时表面可以观察到一层与 PAM 相似的网状物

质,说明 SAM 具有多链三维网络结构^[27]。在絮凝过程中, SAM 独特的结构具有更强的“架桥”作用,使得更多的高岭土颗粒会被 SAM 分子包裹在絮体中,从而获得更低的上清液浊度^[9,17]。当 PAM 和 SAM 药剂用量大于 375 g/t 后,浊度呈现增加趋势,即絮凝效果恶化,主要原因是一部分絮凝剂分子互相作用后导致与高岭土颗粒作用的絮凝剂浓度降低。

2.2 FBRM 测量结果

两种类型的絮凝剂作用于高岭土悬浮液后,絮体平均弦长随时间的变化如图 4 所示。整体来看,未加絮凝剂之前,高岭土的平均弦长约为 10.5 μm 左右,当絮凝剂作用于高岭土悬浮液后,絮体的平均弦长迅速增加,药剂作用相同时间下,随着药剂用量的增加,平均弦长呈现出先增加后降低的趋势,均在药剂用量 375 g/t 时达到最大值,这与浊度的测试结果相一致。虽然 PAM 与 SAM 均增加了高岭土的平均弦长,但是两种药剂作用后的絮体的平均弦长随时间的变化具有极大的差异。例如,对于 SAM 来说,当药剂用量为 125 g/t, 平均弦长迅速增长至 14 μm 左右,此后随着搅拌时间的延长,逐渐降低至 13 μm 左右; 当药剂用量 375 g/t 时, 平均弦长迅速增长至 19 μm 左右,此后随着搅拌时间的延长,逐渐增加至 19.5 μm 左右。对于 PAM 来说,当药剂用量 125 g/t, 平均弦长迅速增长至

图 3 不同絮凝剂的 SEM 图片: (a) 淀粉; (b) PAM; (c) SAM^[27]Fig. 3 SEM images of different flocculants: (a) Starch; (b) PAM; (c) SAM^[27]

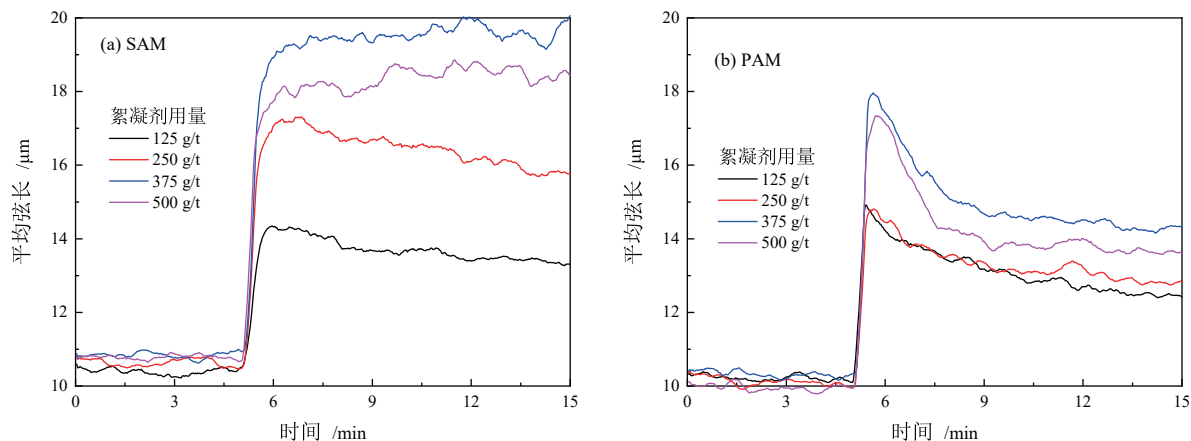


图 4 不同测量时间下平均弦长(未加权)的变化曲线(5 min 时添加絮凝剂)

Fig. 4 Change curve of average chord length (unweighted) under different measurement times (adding flocculant at 5 minutes)

15 μm 左右, 此后随着搅拌时间的延长, 迅速降低至 12.5 μm ; 当药剂用量 375 g/t, 平均弦长迅速增长至 18 μm 左右, 此后随着搅拌时间的延长, 迅速降低至 14.5 μm ; 由此可知, 相较于 PAM, SAM 作用于高岭土后所形成的絮体的稳定性更强。这是由于 SAM 具有多链三维网络结构, 作用距离广, 这使得所形成的絮体更稳定^[28]。

为了了解平均弦长的变化的直观原因, 判断絮凝剂对不同粒度高岭土颗粒数量变化的影响, 在图 5~

图 9 中列出了 FBRM 测试中不同弦长颗粒在加入絮凝剂后颗粒数的变化曲线。

弦长为 $-30 \mu\text{m}$ 的高岭土颗粒数量随时间变化曲线如图 5(a) 和图 5(b) 所示。总体来看, 在加入絮凝剂之前, $-30 \mu\text{m}$ 高岭土颗粒数在 52 000 左右 (50 000~55 000)。当絮凝剂作用于高岭土悬浮液后, $-30 \mu\text{m}$ 高岭土颗粒数迅速减少。药剂作用相同时间时, 随着 SAM 和 PAM 药剂用量的增加, 颗粒数呈现出先降低

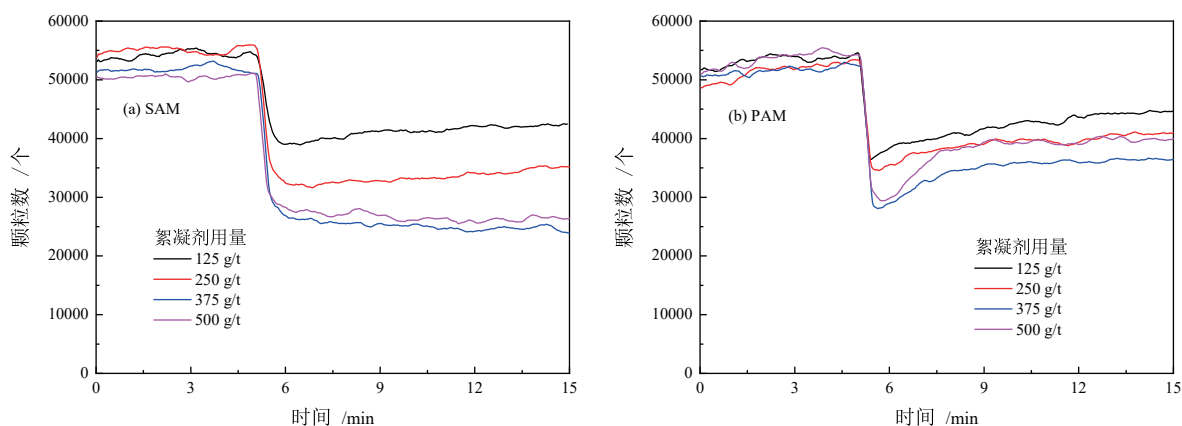


图 5 $-30 \mu\text{m}$ 高岭土的颗粒数随测量时间的变化(5 min 时添加絮凝剂)

Fig. 5 Variation of $-30 \mu\text{m}$ particle amount of kaolin with measurement time (adding flocculant at 5 minutes)

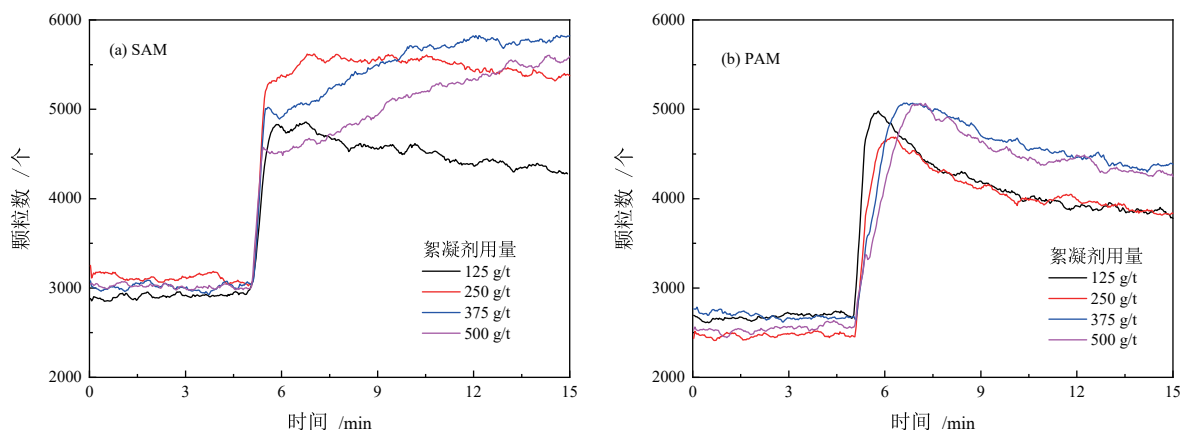


图 6 $30 \sim 60 \mu\text{m}$ 高岭土的颗粒数随测量时间的变化(5 min 时添加絮凝剂)

Fig. 6 Variation of $30 \sim 60 \mu\text{m}$ particle amount of kaolin with measurement time (adding flocculant at 5 minutes)

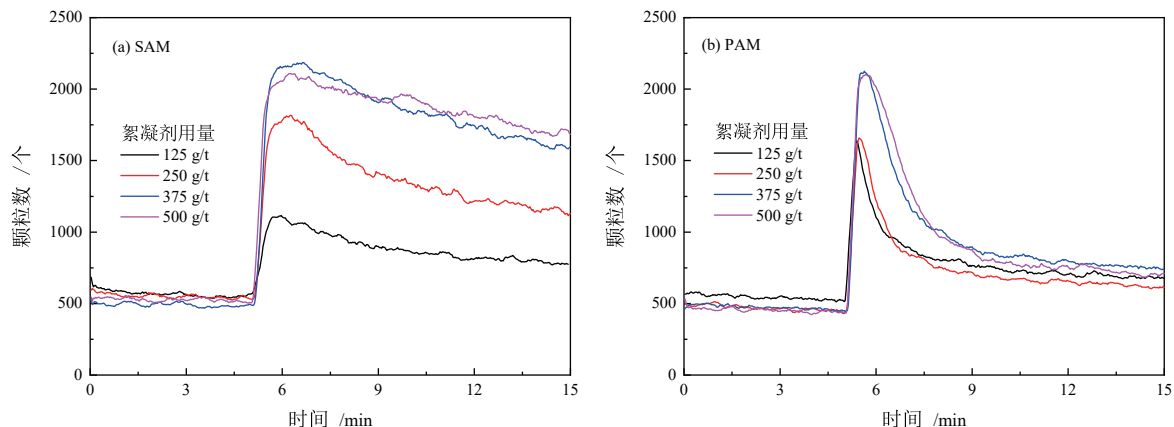


图 7 60~100 μm 高岭土的颗粒数随测量时间的变化(5 min 时添加絮凝剂)

Fig. 7 Variation of 60~100 μm particle amount of kaolin with measurement time (adding flocculant at 5 minutes)

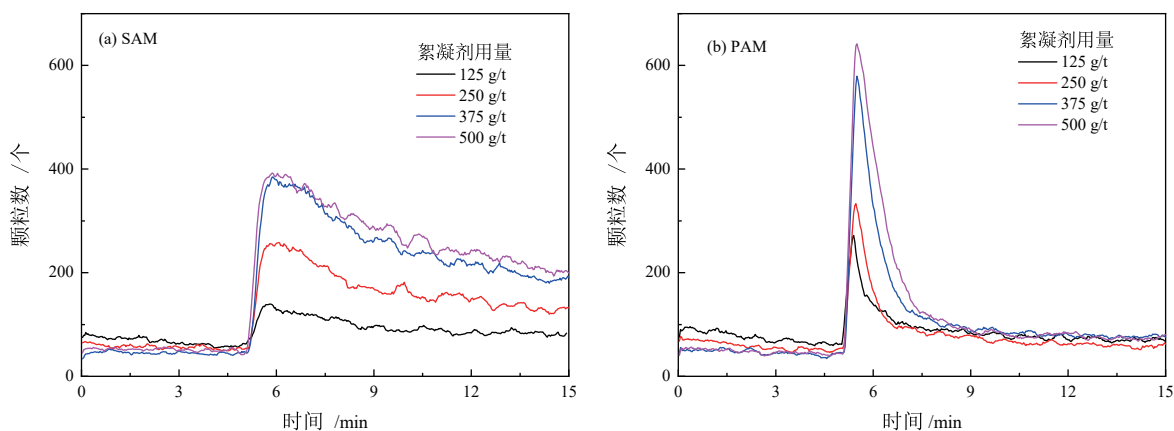


图 8 100~150 μm 高岭土的颗粒数随测量时间的变化(5 min 时添加絮凝剂)

Fig. 8 Variation of 100~150 μm particle amount of kaolin with measurement time (adding flocculant at 5 minutes)

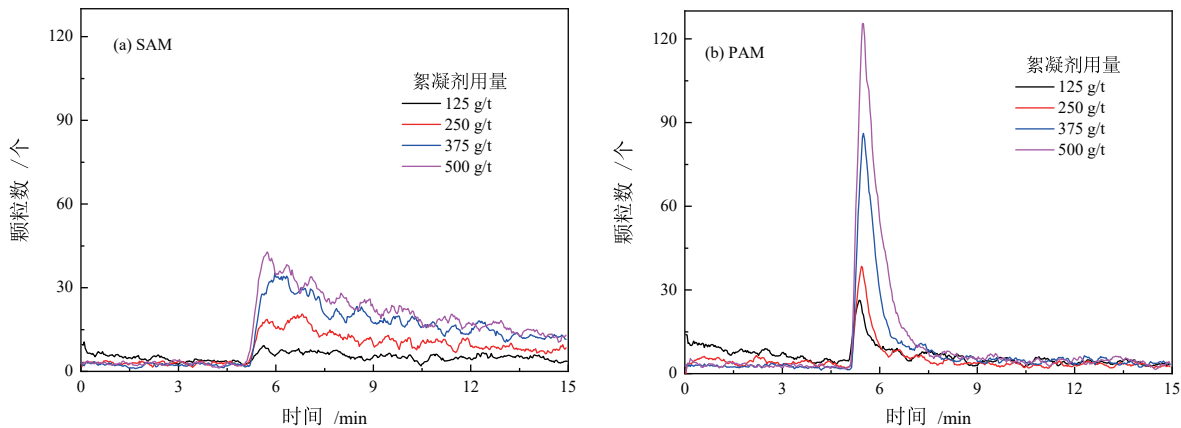


图 9 +150 μm 高岭土的颗粒数随测量时间的变化(5 min 时添加絮凝剂)

Fig. 9 Variation of +150 μm particle amount of kaolin with measurement time (adding flocculant at 5 minutes)

后增加的趋势,均在药剂用量 375 g/t 时达到最小值。这表明-30 μm 高岭土颗粒会在絮凝剂的“架桥”作用下形成更大的絮团。虽然 PAM 与 SAM 均降低了-30 μm 高岭土的颗粒数量,但是两种药剂作用后的-30 μm 颗粒数量随时间的变化差异较大。对于 SAM 来说,当药剂用量为 125 g/t, -30 μm 颗粒数量迅速降低并稳定在 40 000 个左右;当药剂用量 375 g/t 时,颗粒数迅速降低并稳定在 26 000 个左右。对于 PAM

来说,当药剂用量为 125 g/t, -30 μm 颗粒数量迅速降低至 36 000 个左右,此后随着搅拌时间的延长,逐渐增加至 44 000 个左右;当药剂用量为 375 g/t, -30 μm 颗粒数量迅速降低至 28 000 个左右,此后随着搅拌时间的延长,逐渐增加至 36 000 个左右。由此可见,相较于 PAM, SAM 形成的絮团稳定性更好,长时间搅拌条件下没有明显的絮团解体现象。

弦长为 30~60 μm 和 60~100 μm 高岭土颗粒数

量随时间变化曲线如图 6 和图 7 所示。总体来看, 在加入絮凝剂之前, 30~60 μm 高岭土颗粒数在 3 000 个左右, 当絮凝剂作用于高岭土悬浮液后, 30~60 μm 和 60~100 μm 高岭土颗粒数迅速增加, 药剂作用相同时间下, 随着药剂用量的增加, 颗粒数呈现出先增加后降低的趋势。刚加入絮凝剂时, PAM 和 SAM 形成的 30~60 μm 和 60~100 μm 尺寸的絮团数量相差不大。随着搅拌时间的增加, SAM 形成的 30~60 μm 絮团数量不断增加, 相较而言 PAM 形成的 30~60 μm 絮团数量不断下降, 说明絮团逐渐解体。类似地, 絮团解体现象也在 60~100 μm (图 7b)、100~150 μm (图 8b) 和 +150 μm (图 9b) 絮团数量的变化上得到证实。特别是絮团尺寸大于 100 μm 时, 随着搅拌时间的增加, 相较于 SAM, PAM 形成的絮团数量迅速降低, 这可能是 PAM 形成的大絮体稳定性较差。为了进一步验证这一猜想, 采用 PVM 对两种药剂最佳条件下的絮体形貌进行检测, 结果如图 10 所示。两者在 6 min 时均形成了较大的絮体, 随着时间增长到 12 min, PAM 形成的絮体逐渐被破坏, 而 SAM 形成的絮体被破坏程度明显小于 PAM, 这进一步证明 SAM 形成的絮体的稳定性。

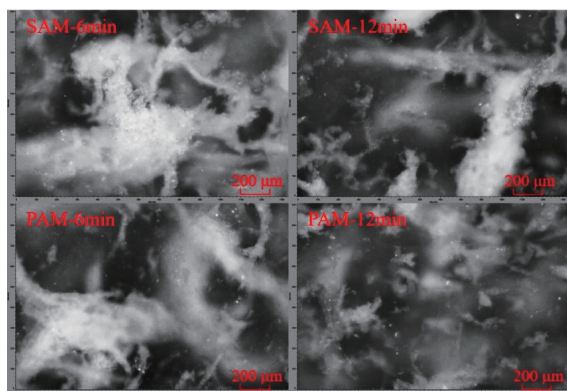


图 10 6 min 和 12 min 时不同药剂作用的高岭土絮团形貌 (药剂用量 375 g/t)

Fig. 10 Morphology of kaolin flocs affected by different agent at 6 min and 12 min (agent dosage: 375 g/t)

然而, 对于大尺寸的絮团如 100~150 μm (图 8) 和 +150 μm (图 9), 当絮凝剂刚加入时, PAM 形成的大尺寸絮团数量明显多于 SAM。例如, 当药剂用量为 500 g/t, 加入 SAM 后 +150 μm 颗粒数量 (40 个左右) 明显小于 PAM (120 个左右)。PAM 和 SAM 刚加入时形成的大絮团数量之间的差异随着药剂用量的增加变得更加明显。因此, 相较于 SAM, PAM 加入后可以迅速形成更多的大尺寸絮团 (100~150 μm (图 8b) 和 +150 μm (图 9b)), 更有利于高岭土的快速沉降 (图 1)。

2.3 絮凝动力学结果

本实验通过 FBRM 获得的高岭土絮凝过程中颗粒随时间的变化数据, 基于絮凝动力学理论公式 (式

(2)) 研究两种药剂在不同药剂用量下高岭土颗粒的絮凝动力学^[29]:

$$\frac{dn_c}{dt} = -k_1 n_c^2 + k_2 n_c \quad (2)$$

其中: n_c 是 FBRM 每秒测得的颗粒数; t 是絮凝剂作用时间, s; k_1 和 k_2 分别为 Smoluchowski 絮凝和脱絮指数。

在 FBRM 实验时, 由于搅拌转速恒定, 因此忽略絮体受到的由于剪切力变化造成的脱絮作用, 进而通过式 (3) 来描述颗粒的絮凝动力学^[22]:

$$n_c = \frac{n_{c0}}{n_{c0} k_1 t + 1} \quad (3)$$

其中: n_{c0} 是未加入絮凝剂时悬浮液中的颗粒数量。

不同絮凝剂用量下高岭土颗粒絮凝速率的变化如图 11 所示。总体来看, 两种絮凝剂随着絮凝时间的增加, 絮凝指数先急剧上升之后缓慢下降, 这是体系中数量较多而粒径较小的高岭土逐渐变化为数量较少而粒径较大颗粒的动态变化过程的具体体现^[22]。相同时间下, 随着药剂用量的增加, 絮凝指数先增大后降低, 均在药剂用量 375 g/t 时达到最大值, 这与 -30 μm (图 5) 和 30~60 μm (图 6) 颗粒数量随着药剂用量的变化趋势是一致的, 说明高岭土絮凝动力学过程中微细颗粒 (-30 μm) 和较小絮团 (30~60 μm) 的动态变化占据主导地位。

同时, 相同药剂用量下, PAM 的最大絮凝指数明显大于 SAM。例如, 当药剂用量为 125 g/t 时, SAM 的絮凝指数在 26 s 时达到最大值 ($1.30 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$), 此后随着絮凝时间的延长, 最终降低至 $0.38 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$; PAM 的絮凝指数在 22 s 时达到最大值 ($2.58 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$), 此后随着絮凝时间的延长, 最终降低至 $0.40 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 。由此可见, PAM 具有比 SAM 更强的絮团形成能力, 这与 PAM 刚加入高岭土悬浮液时可以形成大量大絮团的现象是一致的 (图 8b 和图 9b)。

3 结论

本文以高岭土为研究对象, 比较了不同药剂用量条件下 SAM 和 PAM 的沉降效果, 并通过 FBRM-PVM 对高岭土絮凝过程中进行动态监测, 通过絮凝动力学理论公式计算了絮凝指数, 所得结论如下:

(1) PAM 和 SAM 的絮凝指数均在 22 s 左右达到最大值。相较于 SAM, PAM 作用下高岭土颗粒絮凝指数增速更快, 最大絮凝指数更大, 更有利于大絮团的快速形成。PAM 能形成更多 +100 μm 的大絮团, 从而提高了高岭土沉降效果, 使得 PAM 的沉降效果要优于 SAM。

(2) 微细颗粒 (-30 μm) 和较小絮团 (30~60 μm) 数量的动态变化在絮凝动力学中起主导作用。相较于 PAM, SAM 可以将更多的 -30 μm 微细颗粒絮凝形成 30~60 μm 的小絮团, 这使得高岭土沉降后的上清

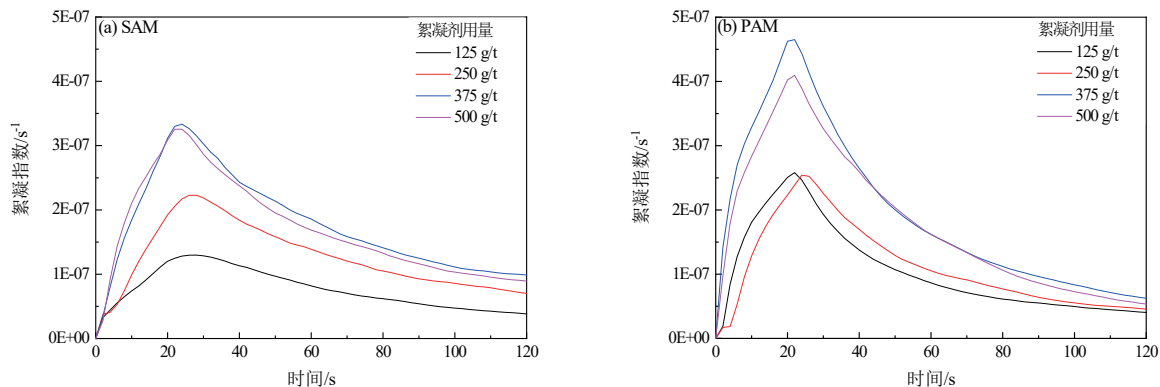


图 11 SAM 及 PAM 不同用量时颗粒絮凝指数的变化

Fig. 11 Changes in particle flocculation rate under different dosages of SAM and PAM

液浊度更低,絮凝效果更好。相较于 PAM, SAM 形成的絮团抗破坏能力较强。SAM 分子中的多链立体网状结构有利于“捕获”更多的微细颗粒,有利于改善选煤厂洗水中高灰细泥循环积聚的难题。

参考文献:

- [1] 王兆印,王旭昭,胡世雄.利用粘土絮凝网处理钨矿尾液技术探索[J].泥沙研究,2002(2):36-39.
WANG Z Y, WANG X Z, HU S X. Treatment of gangue suspension with clay suspension[J]. Journal of Sediment Research, 2002(2): 36-39.
- [2] 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.
CHEN Z J, MIN F F, ZHU J B, et al. Experiment research on flocculation settlement of high muddied coal slurry water[J]. Coal Science and Technology, 2010, 38(9): 117-120.
- [3] 孙景丹,李涛,朱莹莹.联合助滤剂对高泥化煤泥水助滤效果影响研究[J].黑龙江工业学院学报(综合版),2023,23(1):98-103.
SUN J D, LI T, ZHU Y Y. Study on the effect of combined filter aid on extremely sliming coal slime water[J]. Journal of Heilongjiang University of Technology (Comprehensive Edition), 2023, 23(1): 98-103.
- [4] 闵凡飞,张明旭,朱金波.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):55-58,62.
MIN F F, ZHANG M X, ZHU J B. Settling property of highly-argillized coal slurry and reaction mechanism of coagulants[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011, 31(4): 55-58,62.
- [5] 孙浩,李茂林,崔瑞,等.不同絮凝剂对铅锌尾矿沉降效果的影响[J].矿产保护与利用,2021,41(1):66-72.
SUN H, LI M L, CUI R, et al. Influence of different flocculants on settling effect of lead-zinc tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 66-72.
- [6] 石从众,王成,刘清涛,等.高分子复合絮凝剂在废水处理中的研究进展[J].毛纺科技,2023,51(7):104-110.
SHI C Z, WANG C, LIU Q T, et al. Research progress of polymer composite flocculants in treatment of textile wastewater[J]. Wool Textile Journal, 2023, 51(7): 104-110.
- [7] ZHANG W, TANG M, LI D, et al. Effects of alkalinity on interaction between EPS and hydroxy-aluminum with different speciation in wastewater sludge conditioning with aluminum based inorganic polymer flocculant[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 100(2): 257-268.
- [8] OZKAN A, YEKELER M. Coagulation and flocculation characteristics of celestite with different inorganic salts and polymers[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2004, 43(7): 873-879.
- [9] 孙英娟,杨永利.淀粉接枝丙烯酰胺絮凝剂在煤泥水处理中的应用[J].中国煤炭,2017,43(2):86-91.
SUN Y J, YANG Y L. Application of polyacrylamide-grafted starch copolymer flocculant in coal slurry wastewater treatment[J]. China Coal, 2017, 43(2): 86-91.
- [10] 王啸天,骆禹璐,高敏,等.天然高分子絮凝剂处理重金属废水研究的进展[J].化学世界,2023,64(2):65-72.
WANG X T, LUO Y L, GAO M, et al. Progress in heavy metal wastewater treatment by natural polymer flocculants[J]. Chemical World, 2023, 64(2): 65-72.
- [11] 骆禹璐,王啸天,高敏,等.改性天然高分子絮凝剂制备的研究进展[J].高分子通报,2022(8):1-11.
LUO Y L, WANG X T, GAO M, et al. Research progress in preparation of modified natural polymer flocculants[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2022(8): 1-11.
- [12] 赵长青,赵阳,杨秦欢,等.两性淀粉改性生物絮凝剂的优化及其去除皮革废水中总氮的研究[J].中国皮革,2023,52(6):1-6+11.
ZHAO C Q, ZHAO Y, YANG Q H, et al. Optimization of amphoteric starch modified bioflocculant and removal of total nitrogen from tanning wastewater[J]. China Leather, 2023, 52(6): 1-6+11.
- [13] 屈佳,曹宝月,张梦萌,等.改性淀粉絮凝剂在选矿废水处理中的应用[J].中国矿业,2017,26(4):135-139.
QU J, CAO B Y, ZHANG M M, et al. Modified starch flocculants used in beneficiation wastewater treatment[J]. China Mining Magazine, 2017, 26(4): 135-139.
- [14] 张昊,郑瑶瑶,王海涛,等.淀粉基絮凝剂的制备及废水应用的研究进展[J].功能材料,2022,53(2):2012-2018.
ZHANG H, ZHENG Y Y, WANG H T, et al. Research progress on the preparation of starch-based flocculants and wastewater application[J]. Journal of Functional Materials, 2022, 53(2): 2012-2018.
- [15] 陆曦,刘鉴雯,周晟葆,等.基于重金属去除功能的改性淀粉絮凝剂的研究进展[J].南京工业大学学报(自然科学版),2021,43(5):547-552.
LU X, LIU J W, ZHOU S B, et al. Research progress of starch modified flocculant based on heavy metal removal function[J]. Journal of Nanjing University of Technology(Natural Science Edition), 2021, 43(5): 547-552.
- [16] 丁淑芳,潘凤娇,邹洪顺达.天然淀粉接枝改性絮凝剂的研究进展[J].应用化工,2023,52(2):633-638.
DING S F, PAN F J, ZOU H S D. Recent advances in natural starch

- graft modified flocculant[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(2): 633–638.
- [17] 丁淑芳, 潘凤娇, 邹洪顺达. 羟丙基淀粉接枝丙烯酰胺制备及其强化煤泥水沉降的作用机制[J]. *煤炭工程*, 2023, 55(6): 169–175.
DING S F, PAN F J, ZOU H S D. Preparation of hydroxypropyl starch-grafted acrylamide and its mechanism of action to enhance coal slime water sedimentation[J]. *Coal Engineering*, 2023, 55(6): 169–175.
- [18] 聂容春, 贾荣仙, 徐初阳, 等. 阳离子型PAM絮凝剂的光引发合成表征及絮凝效果[J]. *煤炭学报*, 2006, 31(5): 631–634.
NIE R C, JIA R X, XU C Y, et al. Photo-initiation synthesis and flocculation property of cationic PAM flocculant[J]. *Journal of China Coal Society*, 2006, 31(5): 631–634.
- [19] 降林华, 朱书全, 邹立壮, 等. 天然改性淀粉絮凝剂的合成与应用[J]. *环境化学*, 2008, 27(4): 449–453.
JIANG L H, ZHU S Q, ZOU L Z, et al. Application and developing of natural modified starch flocculent[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(4): 449–453.
- [20] 邸传耕, 乔军强. 布尔台选煤厂煤泥水特性的研究[J]. *选煤技术*, 2016(6): 21–24.
DI C G, QIAO J Q. A study on the characteristics of the slurry water at Burtai coal preparation plant[J]. *Goal Preparation Technology*, 2016(6): 21–24.
- [21] 高明, 徐志强. 两性型淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的合成与在煤泥水处理中的应用[J]. *中国煤炭*, 2013(11): 90–93, 107.
GAO M, XU Z Q. Preparation of amphoteric polyacrylamide-grafted starch copolymer and its application in coal slurry wastewater treatment[J]. *China Coal*, 2013(11): 90–93, 107.
- [22] 张方东, 李国栋, 裴继诚, 等. 利用FBRM研究阳离子聚丙烯酰胺对高岭土的动态絮凝过程[J]. *中国造纸*, 2013, 32(10): 15–20.
ZHANG F D, LI G D, PEI J C, et al. Study on the dynamic flocculation process of kaolin suspensions induced by cationic polyacrylamide by using FBRM[J]. *China Pulp & Paper*, 2013, 32(10): 15–20.
- [23] GAO J, BU X, ZHOU S, et al. Graphite flotation by β -cyclodextrin/kerosene Pickering emulsion as a novel collector[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 178: 107412.
- [24] GAO J, BU X, ZHOU S, et al. Pickering emulsion prepared by nano-silica particles – A comparative study for exploring the effect of various mechanical methods[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 83: 105928.
- [25] LI S, WANG X, ZHANG Q. Dynamic experiments on flocculation and sedimentation of argillized ultrafine tailings using fly-ash-based magnetic coagulant[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(7): 1975–1984.
- [26] ZHOU S, BU X, ALHESHIBRI M, et al. Floc structure and dewatering performance of kaolin treated with cationic polyacrylamide degraded by hydrodynamic cavitation[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2022, 209(6): 798–807.
- [27] 康巍. 酸变性水包水型淀粉接枝聚丙烯酰胺的合成及性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2011.
KANG W. Synthesis and properties of acid modified water in water starch grafted polyacrylamide[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2011.
- [28] DING S, ZOU H, ZHOU S, et al. The preparation of hydroxypropyl starch grafted acrylamide and its enhancement on flocculation of coal slime water[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2022, 44(3): 7934–7948.
- [29] NEGRO C, FUENTE E, BLANCO A, et al. Flocculation mechanism induced by phenolic resin/PEO and floc properties[J]. *AIChE Journal*, 2005, 51(3): 1022–1031.

Differences of Flocculating Characteristics of Difficult-to-settle Coal Slime Water Between Polyacrylamide-grafted Starch Copolymer and Polyacrylamide

GAO Bo¹, LIU Xinhui¹, YAO Lei¹, YUAN Xue¹, XIE Yongxin¹, BU Xiangning^{2,3}, SHA Jie^{1,2,3}

1. Shaanxi Xinneng Coal Preparation Technology Co. Ltd, Xi'an 710100, China;

2. Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization (Ministry of Education), China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China;

3. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China

Abstract: There is currently no research on the dynamic flocculation process of difficult-to-settle coal slurry water. The presence of clay minerals such as kaolin is the main reason for the poor settling effect of coal slurry water. Compared to the toxicity of polyacrylamide (PAM) synthesized monomers, starch-grafted acrylamide (SAM) synthesized monomers have better degradability. Therefore, the effects of SAM and PAM on the dynamic flocculation process of kaolin were systematically compared. Firstly, the sedimentation rate and flocculation performance were investigated under different dosages of SAM and PAM. Subsequently, the changes in the number of different particle sizes of kaolin suspension under the action of SAM and PAM were studied using focused beam reflectance measurement (FBRM) coupled with particle video microscopy (PVM). The settlement and FBRM-PVM results indicate that PAM can form more large flocs of +100 μm , which leads to a better settling effect using PAM. The flocs formed by SAM are more stable, resulting in a better flocculation performance for ultrafine particles. Finally, the flocculation kinetic parameters of kaolin using PAM and SAM were calculated by fitting the data obtained from FBRM to Smoluchowski's model. It was found that PAM produced a significantly higher flocculation index compared to SAM. Meanwhile, the changes in the number of -30 μm and 30-60 μm particles dominated the formation process of flocs in flocculation kinetics. In conclusion, PAM can form more loose and large flocs, which is beneficial for the rapid settlement of kaolin. However, SAM has a superior flocculation performance of ultrafine particles than that of PAM. Compared to PAM, the unique multi-chain three-dimensional network structure of SAM is conducive to the flocculation of fine particles and the formation of stable flocs, which can avoid the cyclic accumulation of fine mud in the washing water system of coal preparation plants.

Keywords: starch; graft copolymer; polyacrylamide; FBRM-PVM; flocculation kinetics; kaolin

引用格式: 高博, 刘新辉, 姚雷, 袁雪, 谢永鑫, 卜祥宁, 沙杰. 淀粉接枝丙烯酰胺与聚丙烯酰胺对高岭土动态絮凝差异的研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(1): 24-32.

GAO Bo, LIU Xinhui, YAO Lei, YUAN Xue, XIE Yongxin, BU Xiangning, SHA Jie. Differences of flocculating characteristics of difficult-to-settle coal slime water between polyacrylamide-grafted starch copolymer and polyacrylamide[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(1): 24-32.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn