

水处理絮凝剂处理煤泥水研究进展

李立欣¹, 郑越¹, 马放^{2*}, 宋志伟¹, 赵乾身¹

(1. 黑龙江科技大学环境与化工学院, 黑龙江哈尔滨 150022;

2. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150090)

摘要:将絮凝剂分为有机絮凝剂、无机絮凝剂、微生物絮凝剂,并阐述不同类型絮凝剂的絮凝机理及在煤泥水处理方面的应用和特点,提出今后絮凝剂处理煤泥水研究的主要发展趋势。

关键词:煤泥水;有机絮凝剂;无机絮凝剂;微生物絮凝剂

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0042-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.011

Research progress in flocculants for treating coal slurry water

LI Li-xin¹, ZHENG Yue¹, MA Fang^{2*}, SONG Zhi-wei¹, ZHAO Qian-shen¹

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, China; 2. State Key Lab of Urban Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Flocculants agents are divided into organic flocculants, inorganic flocculants and microbial flocculants. Flocculation mechanism of different types of flocculants, the application and characteristics of coal slurry treatment are introduced in detail. The main development trend of research on the flocculating agent for coal slurry is put forward as well.

Key words: coal slurry; organic flocculants; inorganic flocculants; microbial flocculants

选煤厂湿法选煤会产生大量的煤泥废水,随着环境中水资源的日益匮乏以及环保部门的严格要求,煤泥水的澄清处理已是选煤厂必不可少的重要流程。其处理效果的好坏也与厂内的整体工艺运行效果以及经济效益直接相关。

煤泥水中含有高浓度的细小煤粉颗粒及灰分,这些带有负电荷的细小煤粉所受到的重力作用很小,而且同种电荷之间的相互排斥作用使得颗粒能够在水中保持相当稳定的均匀分散状态,形成悬浊液甚至是胶体^[1-2]。一般的静沉处理只能实现较大颗粒的沉降,很难通过静沉实现煤泥水的自然澄清。

投加絮凝剂是选煤厂处理煤泥水的常用方法,也是实现煤泥水厂内闭路循环的重要手段。随着科技的发展,絮凝剂的种类不断增多,不同类型絮凝剂絮凝机理也有着一定的差别。通过对不同类型絮凝剂絮凝机理的分析以及絮凝效果的对比,其在煤泥水处理中的应用有着各自重要作用。目前,絮凝剂主要种类有无机絮凝剂、有机絮凝剂和微生物絮凝剂3种。

1 无机絮凝剂

1.1 传统无机絮凝剂

传统无机絮凝剂一般为铝盐、铁盐等,例如氯化铝、氯化铁、硫酸铁等。无机絮凝剂在水中水解产生正价的金属离子,对水中的表面呈负电性的颗粒能够产生吸附,继而中和压缩双电层并形成絮团,最终凝聚沉降。此种絮凝剂主要起到降低胶体表面的电动电位致使颗粒间排斥力降低,产生凝聚^[3]。但是传统低分子无机絮凝剂单独使用存在投放量大,絮凝澄清效果不理想,对设备存在腐蚀作用等缺点,生产中往往作为凝聚剂与其他类型絮凝剂配合使用。

1.2 无机高分子絮凝剂

无机高分子絮凝剂是在传统絮凝剂基础上产生的,通过较长的分子链能够实现同一分子上多点凝聚悬浮颗粒,吸附架桥能使这些悬浮颗粒形成较大絮团而且在沉降过程中还能够起到卷扫的作用,絮凝效果明显。水中悬浮的颗粒物大多带有负电荷,大小一般只有纳米级或微米级,因此絮凝剂及其所

收稿日期:2016-03-13

基金项目:国家自然科学基金项目(51408200);哈尔滨市科技创新人才研究专项基金(2015RQXXJ015);黑龙江省自然科学基金项目(E201461);城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2015DX06);黑龙江科技大学青年才俊培养计划(Q20120201);黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12541701,12513088)

作者简介:李立欣(1980-),男,博士,副教授,从事矿山环境治理、絮凝剂水处理技术研究;马放(1963-),男,博士,教授,从事环境生物技术研究,通讯联系人,0451-86282107, mafang@hit.edu.cn。

带的电荷电性的正负、电性的强弱和水解形成聚集体的粒度大小是决定其絮凝效果好坏的主要因素。

常用的无机高分子絮凝剂主要分为阳离子型无机絮凝剂,包括聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铁(PFC)、聚合硫酸铝(PAS)等;阴离子型无机絮凝剂包括活化硅酸、聚硅酸(PS)等;无机复合型絮凝剂包括聚合氯化铝铁、聚合硫酸铝等;有机无机复合型絮凝剂包括聚合铝-聚丙烯酰胺、聚合铁-聚丙烯酰胺等。铝的水解聚合物的反应较缓和,形态较稳定,铁的水解聚合物则反应迅速,容易失去稳定而产生沉淀,硅聚合物则更趋向于生成溶胶状物质或凝胶颗粒。

彭荣华等^[4]利用聚硅酸聚合氯化铁处理煤泥水,通过设计正交实验表明,在最佳因素条件下煤泥水的浊度去除率超过98.00%,并且COD与悬浮颗粒物去除率也取得了非常好的效果,分别达到99.40%和98.50%。徐德勇等^[5]利用粉煤灰基无机絮凝剂(主要成分为聚硅酸铝铁)对煤泥水絮凝效果进行考察,通过设计正交试验,得出了最优条件:搅拌速度为50 r/min、搅拌时间为2 min、煤泥水温度为30℃、pH为9.0、絮凝剂用量为1 g/L时,处理煤泥水能够得到较好的絮凝效果,浊度为150 NTU。杨建利等^[6]利用粉煤灰制备了聚硅酸铝铁絮凝剂,对煤泥水进行了絮凝试验,得到了良好处理效果。

无机高分子絮凝剂具有价格低廉、处理效果好、无毒等优点,在煤泥水的处理中有高的应用价值。目前无机高分子絮凝剂的种类已有几十种,应用较广的有聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铁(PFC)、聚硅酸(PS)等。但与有机高分子絮凝剂在絮凝澄

清效果方面相比有一定的差距,未来在分子质量上还有较大的提升空间。

2 有机絮凝剂

有机高分子絮凝剂分子质量大,有较长的分子链,分子质量一般可达几十万到几百万不等,同一分子链有多个吸附点,使得絮凝剂有着相当良好的吸附性能,吸附机理主要为絮凝剂与胶体之间能够形成氢键、静电力、范德华力。有机高分子絮凝剂可以吸附至少2个胶体,因此絮凝剂分子彼此之间可以形成架桥,大大提高了絮凝澄清效果。有机絮凝剂分为人工高分子絮凝剂与天然合成高分子絮凝剂。

2.1 人工合成有机絮凝剂

人工合成的有机絮凝剂种类较多,多为水溶性化合物,按带电粒子电性来划分可分为非离子型(聚丙烯酰胺类、聚乙烯类)、阳离子型(聚丙烯酰胺接枝共聚物类)、阴离子型(聚丙烯酸钠)。其中,非离子型的聚丙烯酰胺(PAM)是目前应用最广的有机絮凝剂之一,其分子质量可达几百万甚至上千万,聚丙烯酰胺分子上的酰胺基之间由于氢键的作用发生内部卷曲,在一定程度上缩短了分子长度。其具有投加量小、絮凝效率高等优点,也是目前应用较为成熟的絮凝药剂^[7-8]。

吴国庆等^[9]配制1.50‰浓度的PAM按1.00%的比例加入浓缩池,最终得到煤泥水上清液浓度由开始的120 g/L下降到30 g/L,大大减轻了压滤机的工作压力,并且实现厂内煤泥水的闭路循环。徐初阳等^[10]试验表明,水解度为30%的聚丙烯酰胺絮凝效果最好。水解度过高会使COO⁻基团过多而使得絮凝剂分子之间产生排斥,阻碍了架桥作用。

(上接第41页)

[19] Lillies A T, King S R. Sand fracturing with liquid carbon dioxide [C]. SPE11341.

[20] 韩烈祥. CO₂ 干法加砂压裂技术试验成功[J]. 钻采工艺, 2013, 36(5):99.

[21] Gupta D V S, Bobier D M. The history and success of liquid CO₂ and CO₂/N₂ fracturing system[R]. SPE40016.

[22] Kizaki A, Tanaka H, Ohashi K, et al. Hydraulic fracturing in Inada granite and Ogino tuff with super critical carbon dioxide [R]. ISRM - ARMS7 - 2012 - 109.

[23] Kolle J J. Coiled-tubing drilling with supercritical carbon dioxide [R]. SPE65534.

[24] Richard S Middleton, William J Carey, Robert P Currier, et al. CO₂ as a fracturing fluid; potential for commercial-scale shale gas production and CO₂ sequestration [J]. Energy Procedia, 2014, 63: 7780 - 7784.

[25] Li Yuanzun, David DiCarlo, Li Xiangfang, et al. An experimental study on application of nanoparticles in unconventional gas reservoir CO₂ fracturing[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, 133:238 - 244.

[26] Luo Xiangrong, Wang Shuzhong, Wang Zhiguo, et al. Experimental investigation on rheological properties and friction performance of thickened CO₂ fracturing fluid [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, 133:410 - 420.

[27] Richard S Middleton, William J Carey, Robert P Currier, et al. Shale gas and non-aqueous fracturing fluids: Opportunities and challenges for supercritical CO₂ [J]. Applied Energy, 2015, 147:500 - 509.

[28] 罗兆. 一种缓交联耐高温加重压裂液的研究与应用[J]. 石油天然气学报, 2013, 35(12):139 - 142.

[29] Frank F Chang, Saudi Aramco, Paul D Berger, et al. In-situ formation of proppant and highly permeable block for hydraulic fracturing [C]. SPE173328. ■

聂容春等^[11]专门实验研究了不同类型聚丙烯酰胺处理煤泥水的絮凝,阴离子型与阳离子型聚丙烯酰胺对粒度大并且灰分低的煤泥水处理效果良好,测得透光率分别为90.00%与83.00%。当处理灰分高、粒度相对较细煤泥水时,阴、阳离子型聚丙烯酰胺絮凝处理后的透光率也分别能达到88.00%与93.00%。而在2次实验中非离子型聚丙烯酰胺处理效果均为70.00%左右,并未达到理想效果,并得出结论,絮凝剂的选择应针对煤泥水自身性质来决定。由于PAM在煤泥水处理方面的优点,已广泛应用于国内各大选煤厂煤泥水处理领域,并通过工艺优化,得到良好处理效果,如山西潞安集团司马矿选煤厂^[12]、冀中能源峰峰集团马头洗选厂^[13]、宁夏大武口洗煤厂^[14]、伊泰集团西召选煤厂^[15]和冀中能源邯矿集团云驾岭矿选煤厂^[16]等。

人工合成有机高分子絮凝剂因分子质量高,处理效果优越而被广泛应用。但相对成本也比较高,并且单体丙烯酰胺具有毒性,对人体有“三致”危害,使得聚丙烯酰胺存在安全隐患,在一定程度上限制了其推广^[17]。对于我国大部分的选煤厂来说,煤泥水处理过程中单独使用一种高分子絮凝剂很难得到满意结果。通常认为是由于选煤厂煤炭洗选用水的硬度比较低,煤泥水中含有大量细小的煤泥等所致。因此,将无机凝聚剂和有机高分子絮凝剂联合使用往往能取得更好的絮凝效果^[18]。

近年来为了充分发挥无机絮凝剂与有机絮凝剂各自优点,国内学者通过物理化学等方法,将二者合成为复合絮凝剂,该复合絮凝剂比单一成分絮凝剂具有投药省、絮凝率高、稳定性好等特点^[19-20]。由于具有诸多优势,复合絮凝剂制备及应用有望成为絮凝剂发展的新趋势。

2.2 天然有机高分子絮凝剂

天然有机高分子絮凝剂主要有各种木质素、淀粉、含胶植物、多糖等物质。天然有机高分子絮凝剂具有来源广泛、无毒无害、成本低等优点,但是由于天然高分子絮凝剂的分子质量通常都小于有机高分子絮凝剂,絮凝效果并不理想。所以人们通过增加天然高分子絮凝剂分子链上的活性基团、聚合增加分子支链的方式对其进行改性。我国淀粉具有价格低、产量高的特点,而以淀粉作水处理絮凝剂的处理废水效果较好,尤其是改性后的淀粉由于具有处理效率高、安全等优势,拥有良好的发展趋势^[21-24]。

改性类天然絮凝剂较化学合成类絮凝剂来说,优点比较突出:①改性的原料来源广泛,价格低廉,

制备成本较低;②改性类天然絮凝剂不含毒性物质,容易降解,不会产生二次污染;③由于高分子内的基团种类及基团数量较多,改性选择性大,可以根据不同目的,采取不同的方法进行改性。张华文等^[25]利用阳离子改性淀粉絮凝剂处理煤泥水,试验得出在每吨干煤泥投放0.37 kg絮凝剂的情况下,最终的压滤所需的时间比原来缩减了1/3。由于天然改性类高分子絮凝剂具有诸多的优点,天然改性类高分子物质作为水处理药剂具有较好的应用前景^[26]。

3 微生物絮凝剂

微生物絮凝剂是利用生物工程技术,通过培养能够产生絮凝物质的微生物,提取出絮凝物质,精制而成的一种具有生物可降解性和安全性的新型絮凝剂。微生物絮凝剂具有安全无毒、无二次污染的特性。微生物絮凝剂为微生物代谢产物,存在于细菌的表面和发酵液中。微生物絮凝剂是由微生物代谢过程中产生的有絮凝活性的次生代谢产物,一般为胞外多糖、糖蛋白等物质,可以使水中的固体悬浮颗粒及胶体等不容易沉降物质产生絮凝作用,是一种高效、安全和能自然降解的新型水处理剂^[27-28]。在处理煤泥水中,微生物絮凝物质是带电胶体物质,会与带有相反电性的煤泥水颗粒发生电中和,使得煤泥水中的悬浮颗粒物发生絮凝,并且同时吸附多个胶体颗粒,最终沉淀下来。

微生物絮凝剂分子质量一般比较大,能够同时吸附多个悬浮颗粒,并且可以形成架桥,成为较大絮团,沉降过程中以网捕的形式促使更多的悬浮颗粒沉淀^[29]。周桂英等^[30]利用草分枝杆菌具有选择絮凝性的特点对煤泥水进行絮凝处理。实验结果表明,pH在5~6,絮凝剂草分枝杆菌浓度在200 mg/L情况下得到的煤泥絮体经过浮选,最终回收率超过80.00%。张东晨等^[31]利用酱油曲霉设计实验结果表明,酱油曲霉对煤泥水具有一定的絮凝效果,菌液量1.50%,CaCl₂ 200 mg/L的条件下,絮凝率能够达到90.76%。

杨艳超^[32]将多糖复合生物絮凝剂替代聚丙烯酰胺用于某选煤厂煤泥水处理上,煤泥水中高灰细泥含量较高,经过1年的实际应用,复合生物絮凝剂与聚丙烯酰胺相比,在实用成本上大幅降低,年节约药剂费用54万元,且有效释放选煤潜能,减少了对选煤生产的影响。微生物絮凝剂具有诸多优点让其具有了良好的发展前景^[33]。王涛^[34]通过实验研究了微生物絮凝剂对煤泥水的絮凝作用及机理,认为

絮凝机理以“吸附架桥”、“电中和作用”为主,以“卷扫作用”为辅。

4 结论

近些年絮凝技术发展迅速,新型絮凝剂种类不断增多,但真正应用到实际生产中的却少之又少,如多组分复合絮凝剂、微生物絮凝剂、天然改性类高分子物质等。虽然近年来,相关的研究报道较多,但大部分仍然处于实验开发阶段,在实际应用方面还要克服许多难题,如应进一步深入研究絮凝剂的絮凝机理,虽然目前有很多实验是关于絮凝机理方面的,但基本都可以说是广而不精,一直不能取得突破性进展。通过前期分析,将来应加大有关絮凝机理方面的研究,这对选煤厂絮凝剂的选择以及絮凝效果的提高将会起到较大的作用;理论试验与实际生产相结合,实验的最终目的是应用于实践,一些研究较为成熟的絮凝剂应寻找机会实现处理实际煤泥水的试运行,综合处理效果以及经济性等因素对絮凝剂相关参数进行优化,使其在应用推广方面找到出路;在对于絮凝剂选择的方面,选煤厂应根据其所要处理的煤泥水自身性质和本厂具体处理工艺特点,包括粒度、浓度、灰分含量、温度、pH等因素,综合考虑选择一种或几种絮凝剂具有针对性地处理煤泥水。

参考文献

[1] Chen J, Min F, Wang H. Research status and progress on hydrophobic aggregation of the fine particles mineral: A review [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2014, 34(2): 181-188.

[2] Song S, Peng C, Tomlinson F. Study of hydration layers near a hydrophilic surface in water through AFM imaging [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2006, 38: 975-980.

[3] 宋志伟,李燕. 水污染控制工程[M]. 北京:中国矿业大学出版社, 2013.

[4] 彭荣华,李晓湘. 聚硅酸聚合氯化铁絮凝沉降处理煤泥水的研究[J]. *煤化工*, 2008, (4): 33-37.

[5] 徐德永,徐岩,康华. 粉煤灰基无机絮凝剂絮凝效果影响因素分析[J]. *选煤技术*, 2015, (1): 5-8.

[6] 杨建利,杜美利,白彬,等. 粉煤灰制备聚硅酸铝铁絮凝剂及对煤泥水的处理[J]. *煤炭科学技术*, 2013, 41(7): 123-125.

[7] 徐海宏,李满. 复合絮凝剂在废水处理中的现状和发展方向[J]. *煤炭工程*, 2006, (11): 58-60.

[8] Wang Y F, Li B X, Li M T, et al. Fabrication of new cationic polyacrylamide flocculant used for treating slime water [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(5): 1349-1351.

[9] 吴国庆,李艳艳. 聚丙烯酰胺絮凝法在煤泥水处理中的应用[J]. *山东煤炭科技*, 2008, (3): 49-50.

[10] 徐初阳,罗慧,聂容春,等. 聚丙烯酰胺的性质对煤泥水絮凝效果的影响[J]. *煤炭技术*, 2004, 23(1): 63-66.

[11] 聂容春,徐初阳,郭立颖. 不同类型聚丙烯酰胺对煤泥水的絮凝作用[J]. *煤炭科学技术*, 2005, 33(2): 62-64.

[12] 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.

[13] 刘国强,滑志霞,赵鲁光. KD型絮凝剂在马头洗煤厂煤泥水处理中的应用[J]. *中国煤炭*, 2012, 38(5): 90-92.

[14] 李昱昉,郭焱. 大武口洗煤厂絮凝剂处理煤泥水的效果研究[J]. *绿色科技*, 2014, (5): 180-181.

[15] 杨艳超. 高分子多糖复合生物絮凝剂在选煤厂煤泥水处理中的应用[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2015, (3): 14-15.

[16] 琼霞. 凝聚剂与絮凝剂在云驾岭矿选煤厂煤泥水处理中的应用[J]. *煤炭与化工*, 2015, 38(3): 99-101.

[17] 宋林丽,吴崇荣. 丙烯酰胺毒性研究进展[J]. *国外医:卫生学分册*, 2005, 32(06): 325-328.

[18] 张东晨,张明旭,陈清如. 煤泥水处理中絮凝剂的应用现状及发展展望[J]. *选煤技术*, 2004, (2): 1-3.

[19] 李建军,朱金波,李蒙蒙,等. 磁性絮凝剂的原位共沉淀合成及其在煤泥水处理中的应用[J]. *北京工业大学学报*, 2014, 40(11): 1712-1716.

[20] 吕一波,张乃旭,蒋振东,等. 阳离子型絮凝剂 C-SS-g-AM 合成及煤泥水沉降实验研究[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2015, 25(5): 460-475.

[21] 宋荣钊,潘松汉,陈玉放,等. 两性淀粉接枝共聚物的就地制备和性质[J]. *广州化学*, 2002, 27(2): 27-30.

[22] 赵彦生,李万捷,沈敬之,等. 淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的合成及其性能[J]. *水处理技术*, 1994, 20(6): 370-373.

[23] 葛学武,徐相凌,张志成,等. 淀粉接枝丙烯酰胺制备絮凝剂的研究方法[J]. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(4): 130-132.

[24] 张建强,严莲荷,王瑛. 高分子水处理剂的绿色化进展[J]. *江苏化工*, 2002, (4): 27-301.

[25] 张华文,朱书全,郭美玲,等. 阳离子改性淀粉絮凝剂在邢台选煤厂煤泥水处理中的应用[J]. *选煤技术*, 2010, (4): 16-19.

[26] 张黎明. 水溶性两性纤维素衍生物[J]. *应用化学*, 1998, 15(4): 5-8.

[27] 梁峙,李勇,裴宗平. 生物絮凝剂在处理洗煤废水中的应用[J]. *徐州工程学院报*, 2009, 24(1): 42-50.

[28] 郑怀礼. 生物絮凝剂与絮凝技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.

[29] 刘志勇,张东晨. 煤泥水微生物絮凝剂絮凝机理的研究[J]. *矿业快报*, 2008, (4): 45-47.

[30] 周桂英,张强,曲景奎. 利用微生物絮凝剂处理煤泥水的试验研究[J]. *能源环境保护*, 2004, 18(5): 36-38.

[31] 张东晨,吴学风,刘志勇,等. 煤炭微生物絮凝剂的研究[J]. *安徽理工大学学报:自然科学版*, 2008, 28(3): 42-45.

[32] 杨艳超. 高分子多糖复合生物絮凝剂在选煤厂煤泥水处理中的应用[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2015, (3): 14-15.

[33] 吴学风,张东晨,姜绍通. 酱油曲霉絮凝煤泥水的试验研究[J]. *煤炭学报*, 2007, 32(4): 433-436.

[34] 王涛. 微生物多菌种对煤泥水的絮凝试验及絮凝机理研究[D]. 淮南:安徽理工大学, 2011. ■