

煤化工浓盐水用于煤泥水沉降试验研究

熊亮,于广欣,孙玉平,肖钢

(中海油研究总院 新能源研究中心,北京 100028)

摘要:为解决煤化工浓盐水综合利用的问题,采用煤化工浓盐水与黄河清水进行了煤泥水自由沉降试验。通过模拟浮选生产工艺条件,配合絮凝剂聚丙烯酰胺(PAM)、聚合硫酸铁(PFS)进行了浓盐水选煤的混凝试验研究。结果表明:试验煤泥样极易泥化且难沉降,一定浓度的煤化工浓盐水对煤泥水自由沉降有促进作用,浓盐水选煤残余悬浮物质量分数基本可以控制在21%以内;稀释2倍的煤化工浓盐水的沉降效果最好,悬浮固体颗粒的去除率达到85%以上;由于浓盐水盐度的影响,要获得很好的絮凝沉降效果,需采用PAM与PFS联用,最佳配比为PAM 3 mL/L+PFS 0.5 mL/L。

关键词:浓盐水;煤泥;自由沉降;絮凝

中图分类号:TD94

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)04-0025-04

Application of strong brine from coal chemical industry in coal slime water settling

XIONG Liang, YU Guangxin, SUN Yuping, XIAO Gang

(New Energy Research Institute, China National Offshore Oil Corporation Research Institute, Beijing 100028, China)

Abstract: In order to utilize strong brine from coal chemical industry comprehensively, slime water free settling experiments were conducted using strong brine and the Yellow River water. By simulating flotation technological conditions, the coal slime was separated by strong brine, PAM and PFS. The results showed that, the coal slime was easy to mud, so it was difficult to settle. A certain concentration of strong brine was helpful to the free settling of coal slime. The mass fraction of residual suspended solids could be controlled within 21%. The settlement effects of strong brine which was diluted with two times water was the best, the removal rate of suspended solids was above 85%. The combined of PAM and PFS could obtain a better effect, and the concentration of the two was 3 mL/L and 0.5 mL/L.

Key words: strong brine; coal slime; free settling; coagulation

0 引言

煤化工项目大多分布在煤炭资源丰富但水资源匮乏的地区,水环境容量不足,甚至缺乏纳污能力,水资源及水环境问题已成为制约煤化工产业发展的瓶颈,实现废水“零排放”已成为煤化工发展的自身需求和外在要求^[1]。煤化工项目转化新鲜耗水量较大,通常每吨原煤消耗新鲜水2.5 t以上^[2],且会产生大量含盐排水(也称清净废水),主要包括循环排污水、化学水站排水等,其特点是悬浮固体(SS)和总溶解固体(TDS)浓度较高,而氨

氮和化学需氧量(COD)浓度相对较低^[3]。煤化工清净废水经反渗透深度处理后,75%的水能回收再利用,但仍有25%浓盐水^[4]无法利用只能排放。煤化工项目常配套有选煤厂为其提供原料用煤,选煤厂煤泥水系统采用闭路循环,但仍会因煤产品携带、自然蒸发等原因产生一定水耗^[5]。为促进煤泥水絮凝沉降分离,煤泥水系统运行时须添加一些无机盐类助凝剂,为煤化工浓盐水的利用提供了有效途径。为解决缺水地区选煤用水的水源问题,国内研究人员开展选煤厂利用非常规水选煤的研究,利用选煤厂处理回用焦化厂生化出

收稿日期:2015-03-29;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.04.007

作者简介:熊亮(1975—),男,湖北麻城人,工程师,硕士,从事煤炭加工利用及清洁转化技术研究工作。E-mail: xiongliang2@cnoc.com.cn

引用格式:熊亮,于广欣,孙玉平,等.煤化工浓盐水用于煤泥水沉降试验研究[J].洁净煤技术,2015,21(4):25-28.

XIONG Liang, YU Guangxin, SUN Yuping, et al. Application of strong brine from coal chemical industry in coal slime water settling[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 25-28.

水中间试验,尚未发现对主选、脱介、磁选、浮选、浓缩单元有显著不利影响,验证了焦化废水循环零排放新工艺具有可行性^[6]。浓盐水的零排放也可通过综合利用的方式实现水资源的梯级利用,用于可消纳的其他企业或场所,包括炼铁高炉、选煤厂等对水质要求较低的企业,达到区域性的零排放^[7-8],已取得一些应用实践。国内一些大型煤气化项目利用浓盐水作为脱硫装置和气化炉冲渣用水^[9]。开展利用煤化工浓盐水作为选煤厂煤泥混凝沉降系统补水的探索,研究浓盐水中无机盐组分参与煤泥絮凝沉降分离进程的作用,摸索出综合利用煤化工浓盐水用于煤泥混凝的利用途径,既能使其资源化以提高水资源利用率,又能间接减少无机盐絮凝剂的用量,是解决煤化工项目所在地区水资源消耗与水环境污染矛盾的新尝试。王旭辉等^[10]利用反渗透装置处理矿井废水,产生的浓盐水(40 m³/h)用于选煤厂生产补充用水。于波等^[11]将印染废水处理产生的浓盐水补充到选煤厂闭路循环系统用于选煤。笔者以山西大同煤为对象,采用煤化工浓盐水与黄河清水用于配套选煤厂的煤泥水沉降处理,通过模拟浮选生产工艺条件,配合絮凝剂聚丙烯酰胺(PAM)、聚合硫酸铁(PFS)进行了浓盐水选煤的混凝试验研究,以期减少浓盐水外排量和选煤水补充量,提高水资源利用效率。

1 试验条件

1.1 煤样来源及分析

试验所用煤炭采自山西大同,含煤地层为二叠系下统山西组、石炭系上统太原组及石炭系中统本溪组,以长焰煤为主,有零星气煤、弱黏煤和1/2中黏煤。按照 GB/T 474—2008《煤样的制备方法》对浮选试验煤炭进行缩分和制样。按照 GB/T 26919—2011《选煤厂煤泥水自然沉降试验方法》制备煤泥水样。按照 MT/T 206—2011《煤矿水硬度的测定》测定煤泥水样原生硬度为46 mg/L(以CaCO₃计)。

采用X-射线衍射仪对煤泥的矿物种类以及其中的黏土矿物进行组分图谱分析,结果如图1所示。由图1可知,煤泥中黏土矿物种类以石英、高岭石、高岭土为主,极易泥化成小于0.0125 mm细泥。细泥中的微细颗粒表面负载基本以负电荷为主,相互产生排斥,难以聚集沉降^[12],在煤泥水系统中积聚,

影响煤泥水系统运行。

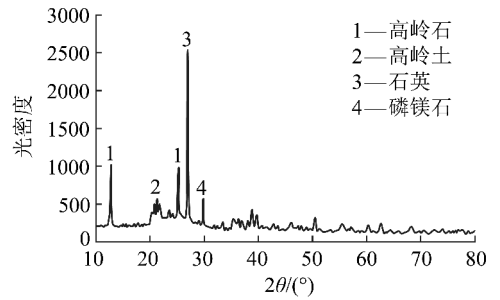


图1 煤泥X-射线衍射分析

1.2 煤化工浓盐水试样

山西大同地区以黄河水作为新鲜水源,根据当地煤炭资源情况,结合大同地区煤制甲醇项目含盐排水的水质,估算出大同地区煤化工项目浓盐水质,不考虑化学需氧量、氨氮、挥发酚类(以苯酚计),混配出模拟煤化工典型水质,见表1。

表1 煤化工浓盐水质

项目	水质
pH	7.5
温度/℃	23~24
盐度/(mg·L ⁻¹)	32617
总硬度/(mg·L ⁻¹)	3204
Cl ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	15322
F ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	192
SO ₄ ²⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	4897
Ca ²⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	461
Mg ²⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	490
Na ⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	11238
Mn ⁴⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	49
可溶性硅质量浓度/(mg·L ⁻¹)	369

1.3 试验仪器及试剂

标准沉淀柱(柱高 $H=1200$ mm,沉淀柱直径 $d=80$ mm,水温近似为室温),无级调速多联搅拌机,浊度计,pH酸度计。

PAM质量分数为0.05%,PFS质量浓度为120 g/L。

1.4 试验方法

1)煤泥水自由沉降试验。按照 GB/T 26919—2011《选煤厂煤泥水自然沉降试验方法》,考察煤泥样品在黄河清水、煤化工浓盐水厂浓盐水2种介质中的自由沉淀特性。根据浓缩机处理煤泥水的水力表面负荷 q (流量与表面积之比, $q=Q/A$),分析介质对煤泥沉降及浓缩机处理能力的影响。

2)混凝沉降试验。利用黄河清水、煤化工浓盐

水厂浓盐水2种介质,与煤泥水样混合并投加絮凝剂进行混凝试验,考察单一及组合絮凝剂用量对混凝沉淀效果的影响,优选絮凝剂组合投加量。

2 试验结果

2.1 浓盐水对煤泥水自由沉降特性的影响

曹学章等^[13]、湛含辉等^[14]研究表明,煤泥水沉降过程中,煤泥水中固体颗粒与水中盐离子通过键合作用产生吸附,能加快煤泥沉降速度。

用黄河清水、煤化工浓盐水(盐度为32.617 g/L)及煤泥配制成混合水样,其中干煤泥质量浓度为40 g/L,灰分为23%。考察煤泥在黄河清水、煤化工浓盐水介质中的自由沉淀特性,考察指标为自由沉降速度和出水浊度。黄河清水和煤化工浓盐水的自由沉降试验结果见表2、表3。

表2 黄河清水自由沉降结果

取样时间/s	液面至取样口高度/mm	总固体含量/(mg·mL ⁻¹)	悬浮固体含量/(mg·mL ⁻¹)	残余悬浮物质量分数/%	颗粒沉降速度/(cm·min ⁻¹)
0	810	9.22	8.24	—	—
21	776	10.41	9.42	51.10	221.71
42	751	10.12	9.14	49.50	107.29
210	741	9.79	8.80	47.80	21.17
420	712	9.64	8.66	47.00	10.17
700	686	8.40	7.42	40.20	5.88
1050	665	6.51	5.52	30.00	3.80
1400	643	2.95	1.98	10.70	2.76
4200	625	1.61	0.62	3.40	0.89
8400	602	1.27	0.29	1.60	0.430

表3 煤化工浓盐水自由沉降结果

取样时间/s	液面至取样口高度/mm	总固体含量/(mg·mL ⁻¹)	悬浮固体含量/(mg·mL ⁻¹)	残余悬浮物质量分数/%	颗粒沉降速度/(cm·min ⁻¹)
0	665	37.60	10.64	—	—
21	635	40.24	15.91	21.20	181.43
42	614	39.98	15.39	20.50	87.71
210	595	39.68	14.80	19.70	17.00
420	570	38.92	13.27	17.60	8.14
700	528	38.76	12.96	17.20	4.53
1050	509	37.98	11.40	15.00	2.91
1400	582	36.64	8.72	11.60	2.49
4200	462	32.70	0.83	1.10	0.66
8400	440	32.30	0.05	0.10	0.31

由表2可知,对于黄河清水介质,残余悬浮物质量分数为10.70%~30.00%时,悬浮颗粒沉降速度为2.76~3.80 cm/min,对应的浓缩机水力表面负荷率 q 为1.65~2.28 m³/(m²·h)。由表3可知,对于煤化工浓盐水介质,残余悬浮物质量分数为11.60%~15.00%时,悬浮颗粒沉降速度为2.49~2.91 cm/min,对应的浓缩机水力表面负荷率 q 为1.50~1.75 m³/(m²·h)。水力表面负荷越小,去除的颗粒越多,沉淀效率越高;反之水力负荷越大,沉淀效率越低。因此,煤化工浓盐水加入煤泥水系统中,能提高煤泥的沉淀效率,减少煤泥在系统中恶性循环累积,有效避免发生浓缩机压耙子事故。

煤化工浓盐水有助于煤泥水自由沉降,主要因为浓盐水中钙、镁、锰、铁等阳离子对煤泥中负电性的黏土矿物有很好的中和、压缩双电层等作用,促进了煤泥颗粒聚集、成团沉降。浓盐水在煤泥混凝系统中的作用与无机电解质凝聚剂类似。

盐组分离子的加入对煤泥颗粒电荷中和、压缩双电层有积极作用,但盐度的增加在一定程度上提高了介质密度,减缓了固体颗粒的沉降速度。为了解煤化工浓盐水盐度对煤泥自由沉降的影响,分别稀释1倍、稀释2倍与原水进行对比分析,结果如图2所示。由图2可知,稀释2倍的煤化工浓盐水的沉降效果最好,悬浮固体颗粒的去除率达到85%以上。不同盐度对煤泥的自由沉降影响不同,合适的盐度能提高煤泥沉降速度,盐度过高会降低颗粒沉降速度,这符合Stocks公式的沉降规律^[15],当介质密度显著增加时会影响颗粒沉降速度。

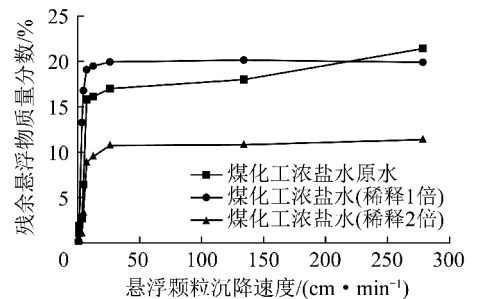


图2 不同盐度介质悬浮颗粒沉降速度与残余悬浮物质量分数的关系

2.2 浓盐水对煤泥水絮凝沉降优化的影响

选煤厂常规煤泥水处理工艺中,一般会加入PAM、PFS等絮凝剂促进煤泥沉降^[16],为此研究浓盐水选煤时,PAM、PFS投加量对煤泥水絮凝沉降效果的影响非常重要。取煤化工浓盐水配制的煤泥水

样 1 L,快速搅拌 2 min,慢速搅拌 10 min,搅拌完成后静置沉淀 15 min,取上清液测出水浊度,观察絮体和矾花的沉淀情况。不同絮凝剂及组合对煤泥水絮凝沉降效果的影响见表 4、表 5。

表 4 不同 PAM 投加量的煤泥水絮凝沉降试验

PAM 投加量/ (mL · L ⁻¹)	浓盐水稀释 倍数/倍	出水 浊度	絮体和矾花 形成情况
0	6	1032	无
1	4	370	无
2	4	384	无
3	3	164	有
4	3	176	有
5	3	164	有

表 5 不同 PAM+PFS 投加量下煤泥水絮凝沉降试验

PAM 投加量/ (mL · L ⁻¹)	PFS 投加量/ (mL · L ⁻¹)	浓盐水稀 释倍数/倍	出水 浊度	絮体和矾花 形成情况
0	0	6	1032	无
1	0.5	4	360	无
2	0.5	3	344	无
3	0.5	3	88	有
4	0.5	3	85	有
5	0.5	3	110	有

由表 4 可知,PAM 投加量对出水浊度的影响不明显,主要原因可能是煤化工浓盐水进行污水微滤-反渗透浓缩再生工艺处理时会添加一些阻垢分散剂,排放的清净废水中不可避免残存有阻垢分散剂,其与煤泥中细小悬浮物吸附产生静电斥力,且煤化工浓盐水中的盐组分对浮选介质密度影响较大。而 PAM 主要以“架桥”机理对煤泥进行凝集,并没有改变煤泥中细小悬浮物与胶体之间的静电斥力,难以改变煤泥的沉降性能。

由表 5 可知,投加高价态 PFS 后,因其具有更强的吸附和架桥作用,使胶体失去稳定性,粒径 3~10 μm 的煤泥颗粒相互黏结吸附成团,再用 PMA 絮凝沉降,形成矾花,提高煤泥水絮凝沉降效果。可见投加 PFS 后,煤泥水沉降性能明显改善,确定煤泥水样絮凝剂优化投加量为 PAM 3 mL/L+PFS 0.5 mL/L。

3 结 论

1)一定浓度的煤化工浓盐水对煤泥水自由沉

降有促进作用,浓盐水选煤残余悬浮物质量分数基本可以控制在 21% 以内,煤化工浓盐水介质中水力表面负荷较低,自由沉降效果明显优于黄河清水。

2)煤化工浓盐水原水、稀释 1 倍、稀释 2 倍 3 种浓度浓盐水介质中,稀释 2 倍的浓盐水中煤泥水沉降效果最好,悬浮固体颗粒的去除率达到 85% 以上,说明适量的浓盐水盐度对煤泥沉降具有促进作用,但介质密度过高会降低颗粒沉降速度。

3)煤化工浓盐水进入煤泥水系统后,介质密度变大,煤泥颗粒电负荷增加,仅靠单一絮凝剂很难获得很好的絮凝沉降效果,需 PFS 与 PAM 联用,优化投加量为 PAM 3 mL/L+PFS 0.5 mL/L。

参考文献:

- [1] 黄开东,李强,汪炎.煤化工废水“零排放”技术及工程应用现状分析[J].工业用水与废水,2012,43(5):1-6.
- [2] 曲凤臣.煤化工废水“零排放”技术要点及存在的问题[J].化学工业,2013,31(2/3):18-24.
- [3] 郭森,童莉,周学双,等.煤化工行业高含盐废水处理探讨[J].煤化工,2011(1):27-30.
- [4] 苏艳敏,郑化安,付东升,等.煤化工反渗透浓水浓缩的研究现状[J].洁净煤技术,2014,20(1):104-109.
- [5] 谢广元.选矿学[M].3版.徐州:中国矿业大学出版社,2012:575-578.
- [6] 徐建平,蔡昌凤,黄建宇,等.独立焦化企业在区域循环经济模式下的焦化废水零排放新工艺研究与实践[C]//中国环境科学学会论文集.北京:中国环境科学学会,2011:1046-1051.
- [7] 邵阳,杨耀.内蒙古煤化工废水零排放中浓盐废水处理技术及存在的问题讨论[J].北方环境,2012,24(2):87-90.
- [8] 耿翠平,乔瑞平,任同伟,等.煤化工浓盐水“零排放”处理技术进展[J].煤炭加工与综合利用,2014(10):34-41.
- [9] 谭小宝,徐西征,张亮,等.大型煤气化项目浓盐水综合利用的可行性及经济性探讨[J].山东化工,2012,41(6):93-94.
- [10] 王旭辉,王伟东,赵锐锐,等.高矿化矿井废水深度处理及回用[J].中国给水排水,2009,25(22):56-58.
- [11] 于波,刘敏,杨文通,等.印染废水综合利用探讨[J].北京环境,2013,29(4):110-111.
- [12] 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):55-62.
- [13] 普学章,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.
- [14] 湛含辉,张晓琪,湛雪辉.无机絮凝剂混凝机理中的力化学因素[J].选煤技术,2005(1):1-5.
- [15] 王志魁.化工原理[M].4版.北京:化学工业出版社,2010.
- [16] 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):1-4.