

煤炭加工

# 煤泥水处理方法研究

张英杰, 巩冠群, 吴国光

(中国矿业大学 化工学院 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 为提高煤泥水沉降效果, 实现洗水闭路循环, 阐述了常用煤泥水处理方法的优缺点和应用情况, 说明混凝沉淀法是目前煤泥水深度澄清的主要手段。论述了煤泥水处理药剂的作用机理和应用进展, 分析了煤泥水处理的主要研究方向, 说明天然有机高分子絮凝剂具有原料来源广泛、价格低廉、无毒、易生物降解等特性; 微生物絮凝剂是一种高效、安全、可自然降解的新型水处理剂, 开发高效安全无污染的微生物絮凝剂并将其与矿业技术结合是今后煤泥水处理技术的发展方向。最后指出在实际生产中, 应根据煤质特性选择合适的煤泥水处理方法, 此外还应不断优化煤泥水处理方法, 研发经济、高效、绿色的煤泥水处理药剂。

**关键词:** 煤泥水处理; 凝聚; 絮凝; 洗水闭路循环

中图分类号: TD946

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2014)03-0001-04

## Research of slime water treatment methods

ZHANG Yingjie, GONG Guanqun, WU Guoguang

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** To improve the effects of slime water settlement and achieve closed water circulate, describe the advantages and disadvantages, application of common slime water treatment methods. Point out that the coagulation sedimentation is the primary means of slime water depth clarification. Summarize the application and mechanism of treatment agents and the main research direction of slime water treatment. The natural organic macromolecule flocculant has properties of wide material source, low price, non-toxic, biodegradable. The microbial flocculant is efficient, safe and can be natural degraded. Developing microbial flocculant and combining it with mining technology is the direction of slime water treatment. The slime water treatment method should be chosen according to coal properties. Slime water treatment methods optimization and efficient, safe, environmentally friendly agents development is also important.

**Key words:** slime water treatment; coagulating; flocculating; closed water circulate

## 0 引言

煤炭是中国主要能源, 在一次能源消费结构中占 76%。煤炭又是非清洁能源, 需进行分选加工以尽可能降低其中的矿物质和有害杂质含量。目前煤炭分选大多采用湿法选煤, 即以水或水的混合物作为分选介质<sup>[1]</sup>。据估算, 目前全国每年选煤用水量约为 62 亿 m<sup>3</sup><sup>[1-3]</sup>, 选后煤泥水为夹带大量细小煤粉颗粒和其他杂质的悬浮液, 若直接

排放, 将对水域产生巨大危害。选煤、浓缩、压滤作业中的残留化学药剂及与煤炭伴生的多种金属离子随水排出, 严重污染周边环境。煤泥水已成为煤炭工业的主要污染源之一, 众多学者围绕煤泥水处理展开大量研究, 但因煤泥水体系的复杂性和多样性, 煤泥水处理方法、处理效果各不相同。常见的煤泥水处理方法主要有自然沉淀法、重力浓缩沉淀法和混凝沉淀法。笔者通过分析 3 种煤泥水处理方法的作用机理和应用情况, 为选煤厂

收稿日期: 2014-03-04; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.03.001

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21206190); 中国煤炭工业协会科技指导项目(MTKJ 2012-288, MTKJ 2012-289); 中国矿业大学大型仪器设备开放共享基金资助项目

作者简介: 张英杰(1978—), 女, 河北遵化人, 讲师, 从事洁净煤技术研究。E-mail: zhangcmt123@126.com

引用格式: 张英杰, 巩冠群, 吴国光. 煤泥水处理方法研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(3): 1-4.

ZHANG Yingjie, GONG Guanqun, WU Guoguang. Research of slime water treatment methods[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(3): 1-4.

选择适合的煤泥水处理方法提供依据。

## 1 自然沉淀法

选煤厂过去大多将煤泥水直接排入煤泥沉淀池自然沉淀,澄清水循环使用,这种方法无需添加化学药剂,降低了生产成本。随着科技的发展和采煤机械化程度的提高,入选原煤中细粒煤含量增加,为煤泥水处理带来困难,煤泥水中大量微细颗粒彻底沉降往往需要数天乃至数月。一般而言,煤泥水粒度大、浓度低、硬度高容易自然沉淀,微细粒含量大、黏土矿物多则自然沉淀困难。

辽宁阜新矿务局清河门煤矿煤泥水矽泥含量较高<sup>[4]</sup>,经10 h自然沉淀后,沉降量很小,造成沉淀池底流浓度小,无法进入压滤机回收。由于沉降时间过长,煤泥水在耙式沉淀池中还未完全沉淀即溢流而出,造成溢流水质量浓度大于90 g/L。江西萍乡矿业集团青山矿采用煤泥筛脱粗—浓缩机浓缩方法处理煤泥水,浓缩机底流入过滤机脱水,浓缩机溢流到煤泥池自然沉淀。由于青山煤-0.045 mm细颗粒质量分数高达48.1%,虽经4次沉淀,外排污水仍达不到环保排放标准<sup>[5]</sup>。大屯煤电公司选煤厂煤泥水硬度高,无需添加任何药剂即可实现自然沉淀<sup>[6]</sup>。

## 2 重力浓缩沉淀法

目前大多数选煤厂采用重力浓缩沉淀法处理煤泥水,重力浓缩沉淀法常选用浓缩机工艺。全部煤泥水进入浓缩机浓缩,溢流作为循环水,底流稀释后浮选,浮选尾矿可排出厂外处置或混凝沉淀处理。与自然沉淀相比,重力浓缩沉淀法处理能力大,效率高。

因选煤厂技术、设备的差异和煤泥水性质的不同,重力浓缩效果也各不相同。日本北海道歌士内选煤厂,在耙式浓缩机中加入斜板,溢流水中悬浮物质量浓度由150 g/L降至50 g/L。长治煤气化总公司煤泥水处理工艺中,煤泥水经捞坑进入浓缩机后,其溢流质量浓度低于10 g/L<sup>[7]</sup>。江苏徐州矿务集团夹河矿选煤厂一段浓缩自然沉淀处理后,溢流水固体含量高,经二段浓缩混凝沉淀处理后,溢流水质量浓度约7 g/L。鹤矿集团公司选煤总厂原浓缩机无消泡装置,溢流质量浓度为0.37 g/L,增设消泡装置后,溢流质量浓度降至0.28 g/L。

## 3 混凝沉淀法

中国低变质煤含量较高,大部分低变质煤属高泥质化原煤,产生的煤泥水浓度高,颗粒细小,难以沉降处理<sup>[8]</sup>。选煤厂常采用混凝的方法处理煤泥水,即通过加入化学药剂,使煤泥水中悬浮物以较大颗粒或松散絮团的形式得以沉降分离,是目前煤泥水深度澄清的主要手段之一<sup>[9-10]</sup>。采用无机混凝剂进行混凝处理称为凝聚,采用高分子化合物进行混凝处理称为絮凝。凝聚剂、絮凝剂联合使用可提高煤泥水处理效果。

### 3.1 无机凝聚剂

#### 3.1.1 无机凝聚剂的应用

常用的无机电解质凝聚剂有明矾、三氯化铁、石灰、电石粉等。廖寅飞等<sup>[11]</sup>以明矾作凝聚剂对薛湖选煤厂难沉降煤泥水进行絮凝沉降研究。夏仁专<sup>[12]</sup>以硫酸铝为凝聚剂,与聚丙烯酰胺(PAM)联合处理煤泥水,研究了不同阴离子度PAM的煤泥水沉降处理效果。闵凡飞等<sup>[13]</sup>研究了无机凝聚剂种类、用量、凝聚剂与絮凝剂复配使用对煤泥水沉降特性的影响,分析了凝聚剂处理高泥化煤泥水的沉降作用机理。

#### 3.1.2 凝聚机理

根据DLVO理论,无机电解质凝聚剂的凝聚机理主要是浓缩凝聚和中和凝聚<sup>[14-16]</sup>。浓缩凝聚主要指通过电解质在水中电解产生的离子消除煤泥水中固体颗粒表面电荷,压缩双电层,从而减小甚至消除相同固体颗粒之间的斥力,使其凝结成块失去稳定性。中和凝聚是指在压缩双电层的同时,表面电位下降,导致胶粒失去稳定性。在煤泥水体系中,细颗粒的沉降和可过滤性主要取决于该颗粒体系的分散与凝聚状态,而决定这种存在状态的主要是颗粒的表面电性。加入无机凝聚剂,改变煤泥水中的离子状态,进而改变界面动电位和颗粒表面电性质,最终使得细颗粒脱稳凝聚。

### 3.2 高分子絮凝剂

#### 3.2.1 合成高分子絮凝剂的应用

合成高分子絮凝剂主要包括无机高分子絮凝剂和有机高分子絮凝剂,其中PAM及其衍生物为常用絮凝剂。煤泥水处理常采用非离子型PAM和阴离子型PAM<sup>[17]</sup>,但也有报道阳离子型PAM应用于煤泥水絮凝试验<sup>[18]</sup>。

Cebeci<sup>[19]</sup>、Tao等<sup>[20]</sup>利用无机絮凝剂研究了特定煤的絮凝沉降性能,为选煤厂煤泥水处理工艺的设计改进提供技术支持。王佳雁<sup>[21]</sup>分析了高灰细粒煤泥沉降的影响因素,采用PAM和新型有机高分子凝聚剂8103P对煤泥水进行絮凝沉降试验,使煤泥细颗粒絮凝成较大絮团而加速沉降,达到了节能降耗、提质增收的目的。赵刚等<sup>[22]</sup>采用单独投加PAM,PAM与聚合氯化铝(PAC)分别以质量比1:1、1:1.5、1:2联合投加进行煤泥水沉降试验,结果表明:随着PAC用量的增加,煤泥水沉降速度加快,最终实现了清水选煤,提高了选煤效率。贾荣仙等<sup>[23]</sup>采用光引发技术制备了阴离子型PAM,并在百善选煤厂进行原生煤泥水絮凝试验,取得了较好的絮凝效果。

### 3.2.2 天然有机高分子改性絮凝剂的应用

针对PAM存在的二次污染问题,降林华等<sup>[24]</sup>尝试选择天然高分子絮凝剂——淀粉改性絮凝剂处理煤泥水。天然有机高分子絮凝剂具有原料来源广泛、价格低廉、无毒、易于生物降解等特点,应用前景广阔<sup>[25]</sup>。而在国外,淀粉改性絮凝剂研究较早,已有部分成熟的市场化产品<sup>[26]</sup>。

### 3.2.3 高分子絮凝剂絮凝机理

高分子絮凝剂的絮凝机理通常认为是“吸附架桥”机理<sup>[27-28]</sup>。即高分子加入悬浮液中,高分子中某些基团先吸附在胶体粒子表面,其余部分伸向溶液,当高分子浓度较低时,其伸展的部分会在另一个有吸附空位的颗粒表面进行吸附,此时絮凝剂分子在两颗粒间起架桥作用,通过架桥方式将两个或更多颗粒连在一起,形成絮团。高分子絮凝剂的投加量对其絮凝效果有显著影响,如果溶液中高分子絮凝剂浓度过大,已完全包裹住胶体颗粒,没有吸附空位,此时颗粒不会通过架桥而絮凝。

## 3.3 微生物絮凝剂

### 3.3.1 微生物絮凝剂的应用

微生物絮凝剂是一类由微生物产生的有絮凝活性的次生代谢产物,可使水中不易降解的固体悬浮颗粒和胶体颗粒产生絮凝进而沉淀的特殊高分子代谢产物,是高效、安全、可自然降解的新型水处理剂。与人工合成高分子絮凝剂相比,生物絮凝剂易降解、无二次污染、适用范围广,且絮凝剂的产生菌来源广泛,包括细菌、真菌、放线菌等<sup>[29]</sup>。基于以上优点,微生物絮凝剂越来越受到

关注。

国外于20世纪60年代开始应用微生物进行矿物絮凝的研究。李艳军等<sup>[30]</sup>进行了酵母念珠菌及其衍生物絮凝细粒赤铁矿、方解石和高岭石悬浮液的试验研究。Smith等<sup>[31]</sup>选用草分支杆菌絮凝磷矿、方解石、煤和高岭石等多种矿物,絮凝效果较好。在国内,微生物絮凝剂处理煤泥水的研究报道较少。张东晨等<sup>[32]</sup>研究了草分枝杆菌对煤炭的选择絮凝性能。周桂英等<sup>[33]</sup>利用草分枝杆菌对煤泥水进行絮凝试验,取得了良好效果。夏邦权等<sup>[34]</sup>、于皓等<sup>[35]</sup>分别选用微生物絮凝剂进行煤泥水处理试验,取得了一定研究成果。随着人类环保意识的提高和对水质安全的关注,关于微生物絮凝剂研究越来越多,开发高效安全无污染的微生物絮凝剂并将其与矿业技术相结合是今后煤泥水处理技术的发展方向。

### 3.3.2 微生物絮凝剂絮凝机理

不少学者对微生物絮凝剂的絮凝机理进行研究,认为其作用机理应该类似化学絮凝剂,但可能更复杂。目前主要的絮凝理论有黏质学说、Grabtree的酯合学说、Friedman的菌体外纤维素纤丝学说、吸附架桥学说、化学反应学说等。这些学说虽能解释某些试验现象但也有其局限性。目前主要的生物絮凝剂絮凝机理可归纳为以下3种<sup>[36-38]</sup>。

1) 吸附架桥作用。生物絮凝剂的大分子结构中一般都含有羧基、羟基、氨基等活性基团,通过离子键、氢键和范德华力与胶体颗粒结合。由于絮凝剂分子在液体中有一定的线性长度,可吸附多个颗粒,实现颗粒之间的架桥,形成絮凝体沉淀下来。Levy等<sup>[39]</sup>通过测定吸附等温线和 $\xi$ 电位,揭示环圈项圈藻PCC-6720所分泌的絮凝剂对膨润土的絮凝是以“架桥”机制为基础。

2) 电中和作用。胶体颗粒一般都带有负电荷,当带有一定正电荷的生物大分子靠近胶粒时,会中和其表面上部分电荷,使其脱稳,此时颗粒之间、颗粒与生物絮凝剂之间会发生碰撞,通过分子间作用力实现絮凝沉淀。

3) 化学作用。化学作用解释为絮凝是因为生物大分子的活性基团与被絮凝物的相应基团发生了化学反应,聚集成大分子而沉淀下来。

目前,吸附架桥作用是上述3种机理中得到普遍认可的絮凝机理。而微生物絮凝剂的絮凝过程非常复杂,其组成成分不同,活性基团就不同。

另外其他条件,如温度、pH值和离子强度等不同也会造成絮凝机理的不同;絮凝不同性质的胶体颗粒,其作用机理也会有所区别。因此,微生物絮凝剂的絮凝机理还需进一步研究。

#### 4 结 语

随着选煤厂环保要求的日益提高,加强煤泥水处理已成为选煤厂生产中的关键环节。从煤泥水中分离、回收细粒产品和达标循环水,实现洗水闭路循环,事关企业经济效益和国家环保要求。当前煤泥水处理工艺愈发复杂,但煤泥水沉降效果依然较差,这是由原煤的高泥质化特性决定的,因此,选煤厂在实际生产中,应根据煤质特性选择合适的煤泥水处理方法。此外,还应不断优化煤泥水处理方法,研发经济、高效、绿色的煤泥水处理药剂,促进中国煤炭工业的可持续发展。

#### 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] 叶大武. 2009-2010年我国原煤生产和选煤厂概况[J]. 选煤技术 2012(2): 1-3.
- [3] 陈清如, 骆振福. 干法选煤评述[J]. 选煤技术 2003(6): 34-37.
- [4] 柳迎红, 李伟民. 煤泥水加药絮凝闭路循环试验研究[J]. 辽宁工程技术大学学报 2003 22(2): 284-285.
- [5] 董世优, 李秋萍. 矿井煤泥水综合治理实现闭路循环[J]. 江西煤炭科技 2008(3): 48.
- [6] 张明青. 煤泥水凝聚沉降机理及体系耗散结构特征研究[D]. 徐州: 中国矿业大学 2006.
- [7] 马向勤. 煤泥水处理中值得注意的几个问题[J]. 煤矿环境保护 2002 16(6): 39-40.
- [8] 李亚峰, 胡筱敏, 陈健等. 高浓度洗煤废水处理技术与工程实践[J]. 工业水处理 2004 24(12): 68-70.
- [9] 王少会. 选煤厂煤泥水处理的应用分析[J]. 中国矿业 2004, 13(5): 13-15.
- [10] 李静. 高泥化煤泥水的絮凝沉降[J]. 煤炭加工与综合利用 2006(2): 31-32.
- [11] 廖寅飞, 赵江涛, 胡晓东. 难沉降煤泥水的凝聚-絮凝沉降试验研究[J]. 煤炭工程 2010(12): 98-100.
- [12] 夏仁专. 不同阴离子度聚丙烯酰胺与硫酸铝协同作用对煤泥水沉降处理效果的实验研究[J]. 广东化工 2011 38(5): 129-131.
- [13] 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.
- [14] 李亚峰, 苏永彬. 混凝沉淀法处理煤泥水的试验研究[J]. 安全与环境学报 2002 23(2): 11-13.
- [15] 杨智宽. 污染控制化学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1998.
- [16] 胡筱敏. 混凝理论与应用[M]. 北京: 科学出版社 2007.
- [17] 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 15(5): 20-24.
- [18] 罗慧. 阳离子型聚丙烯酰胺的絮凝性能研究[J]. 应用化工 2006 35(11): 864-866.
- [19] Cebeci Y. Investigation of kinetics of agglomerate growth in oil agglomeration process[J]. Fuel 2003 82(13): 1645-1651.
- [20] Tao D, Groppo J G, Parekh B K. Enhanced ultrafine coal dewatering using flocculation filtration processes[J]. Minerals Engineering, 2000 166(2): 163-171.
- [21] 王佳雁. 有机高分子凝聚剂改善细粒煤泥沉降的研究初探[J]. 煤质技术 2010(6): 57-60.
- [22] 赵刚, 孙晓霞. 选煤厂煤泥水药剂絮凝沉降的研究与实践[J]. 山东煤炭科技 2009(4): 44-46.
- [23] 贾荣仙, 聂容春, 邵群. 光引发聚合阴离子型聚丙烯酰胺对煤泥水的絮凝作用[J]. 工业用水与废水 2008 39(6): 75-77.
- [24] 降林华, 邹立壮, 徐初阳等. 改性淀粉高分子絮凝剂在选煤厂煤泥水中的应用[J]. 洁净煤技术 2007 13(3): 17-21-24.
- [25] Gong G Q, Xie G Y, Zhang Y J, et al. Effect of a starch-based filter aid on the dewatering of fine clean coal[J]. Mining Science and Technology 2010 20(4): 635-640.
- [26] Lanthong P, Nuisin R, Kiatkamjornwong S. Graft copolymerization, characterization and degradation of cassava starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbents[J]. Carbohydrate Polymers 2006 66(2): 229-245.
- [27] 徐晓军. 化学絮凝剂作用原理[M]. 北京: 科学出版社 2005.
- [28] 常青. 水处理絮凝学[M]. 北京: 化学工业出版社 2011.
- [29] 胡勇有, 高宝玉. 微生物絮凝剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [30] 李艳军, Smith R W, Misra M等. 微生物在选矿中作为选矿药剂的应用[J]. 国外金属矿选矿 1996(6): 46-49.
- [31] Smith R W, Misra M, Doubel J. Mineral bioprocessing and the future[J]. Mineral processing 1991 4(7/11): 1127-1141.
- [32] 张东晨, 张明旭. 草分枝杆菌选择性絮凝脱除煤中黄铁矿硫的研究[J]. 煤炭学报 2004 29(5): 585-589.
- [33] 周桂英, 张强. 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): 36-41.
- [34] 夏邦权, 吴学风. 白腐真菌处理煤泥水的实验研究[J]. 中国煤炭 2006 32(8): 63-64.
- [35] 于皓, 程丽娜. 微生物絮凝剂处理煤泥水研究[J]. 露天采矿技术 2007(5): 73-74.
- [36] 马放, 张金凤, 远立江等. 复合型生物絮凝剂成分分析及其絮凝机理的研究[J]. 环境科学学报 2005 25(11): 1491-1496.
- [37] 王兰, 唐静, 赵璇. 微生物絮凝剂絮凝机理的研究方法[J]. 环境工程学报 2011 5(3): 481-488.
- [38] 郑怀礼. 生物絮凝剂与絮凝技术[M]. 北京: 化学工业出版社 2004.
- [39] Levy N, Bar-Or Y, Magdassi S. Flocculation of bentonite particles by a cyanobacterial bioflocculant[J]. Colloids and Surfaces, 1990(48): 337-349.