

基于 EDLVO 理论的电化学作用强化褐煤煤泥水沉降研究

李明明, 高越, 张贺, 丁淑芳

黑龙江科技大学 矿业工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022

中图分类号: TD94; TFD926.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)05-0073-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.05.011

摘要 以褐煤煤泥、纯褐煤、伊利石、纯褐煤与伊利石体系为研究对象,探索了不同电位梯度条件下褐煤煤泥水和由纯矿物配制的悬浮液的沉降性能,借助 EDLVO 理论及扫描电镜分析了电化学作用强化褐煤煤泥水沉降的作用机理。沉降试验结果表明:电化学作用使纯褐煤悬浮液的沉降效果恶化,使伊利石、褐煤煤泥和纯褐煤与伊利石悬浮液的沉降效果改善。EDLVO 计算结果表明:电化学作用下,纯褐煤颗粒间总作用能增大,表现为吸引能减弱;伊利石、纯褐煤与伊利石颗粒间总作用能减小,表现为排斥能减弱;且三种悬浮液体系都是极性吸引能起主导作用。当电位梯度为 2 V/cm 时,纯褐煤与伊利石颗粒间的总作用能达到最小值,沉降效果最好。本文为实现褐煤的煤泥水高效处理提供了新思路。

关键词 煤泥水; 电化学作用; 沉降; 相互作用; EDLVO 理论

煤泥水处理作为选煤厂生产的重要环节,其处理效果直接影响选煤厂的正常运转及经济效益。随着社会对煤炭资源的剧烈消耗,低品质和高灰细粒煤在煤炭洗选中的占比逐渐增大,黏土矿物和细粒煤含量过高所导致煤泥水难沉降的问题尤为突出^[1]。当煤泥水不能被有效分离时,将会引起循环水浓度过高和细泥化严重等问题,从而影响选煤厂的处理效率^[2-3]。

煤泥水处理通常是通过添加凝聚剂和絮凝剂等就可以达到较好的沉降效果,但是对于高灰细粒煤而言,单独使用药剂时仍存在溢流浓度高、沉降速度缓慢等问题^[4]。目前,提高煤泥水沉降效果的方法主要有超声处理^[5]、电化学处理^[6]、水质调控法^[7]等,其中,电化学处理是一种新型的煤泥水预处理方法,相关研究者进行了条件试验^[8]和处理前后的颗粒表面和结构性质研究^[9-10],得出电解质浓度、电位梯度、处理温度等因素对煤和黏土颗粒间的凝聚效果有明显影响,且电化学处理能够改变矿物颗粒表面的结构性质,直接影响煤泥水的沉降效果,但是电化学作用对煤和黏土颗粒间相互作用的影响等理论研究还不够深入和完善。煤泥水体系中颗粒间界面相互作用一般采用 DL-

VO 理论或 EDLVO 理论进行分析,EDLVO 理论由于综合考虑了颗粒间的各种相互作用能,能全面的说明颗粒间的凝聚与分散行为,所以被广泛应用^[11-13]。即研究电化学作用对煤泥水体系中颗粒间相互作用的影响对实现煤泥水的高效处理有重要意义。

本文通过对褐煤煤泥、纯褐煤、伊利石、纯褐煤与伊利石四个体系的煤泥水进行沉降试验,考察电化学作用对其沉降效果的影响;通过测定和计算电化学处理前后不同颗粒间的相关参数,得出颗粒间的界面作用能,并对电化学处理前后颗粒表面的微观结构进行观察,分析电化学作用对颗粒间相互作用能的影响规律,揭示电化学作用强化褐煤煤泥水沉降的机理。

1 试验部分

1.1 样品分析

样品采自内蒙古通辽地区某褐煤煤矿,经分级选取 -0.038 mm 粒级原煤用作试验用煤泥样品。参照国家标准 GB/T 212—2008 和 GB/T 476—2001,采用 XL-1 马弗炉、DHG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱等

对煤泥样品进行工业分析,结果见表 1。

表 1 煤泥的工业分析 /%

项目	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}
数值	13.36	65.14	52.32	47.68

注: M_{ad} ——空气干燥基水分; A_d ——干燥基灰分; V_{daf} ——干燥无灰基挥发分; FC_{daf} ——干燥无灰基固定碳。

由表 1 可知,煤泥的空气干燥基水分含量高达 13.36%,干燥基灰分含量高达 65.14%,因此,该煤泥属于典型的高水、高灰的低品质煤。

采用 D8ADVANCE 型 X-射线衍射仪对煤泥进行矿物组成分析,结果如图 1 所示。

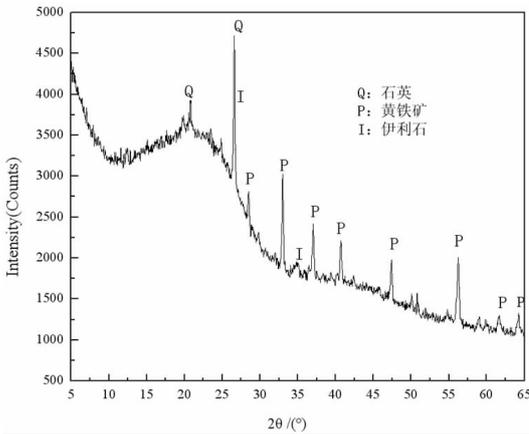


图 1 褐煤的 X-射线衍射
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of lignite

从图 1 可知,煤中除了主要非晶质有机煤岩组分外,主要脉石矿物为伊利石、石英和黄铁矿。伊利石属于一种典型的黏土类矿物,其在水中易泥化形成高灰细泥,这是该煤泥水难沉降的主要原因之一。

为方便机理探讨,简化研究体系,因此本文还选取褐煤煤泥中有代表性的 -1.3 g/cm^3 密度级煤和伊利石含量 62% 的黏土岩近似作为褐煤和伊利石的纯矿物,构建褐煤煤泥、纯褐煤、伊利石、纯褐煤与伊利石四种体系模拟煤泥水,对电化学作用强化煤泥水沉降的作用机制进行探讨。此外,为方便观察纯褐煤和伊利石电化学处理前后微观形貌的变化,扫描电镜试验样品选取粒度约为 13 μm 的粗粒纯褐煤和伊利石类黏土岩进行。

1.2 试验方法

电化学处理方法:自制 H 型无隔膜电化学装置 (100 mm × 80 mm × 120 mm),两极材料均为钛金属惰

性电极,电解质为 CaCl_2 溶液。采用 RXN-305D 直流稳压电源接通电源,可调节到指定电压。根据试验方案配制电解质浓度 1.0 mol/L 的 CaCl_2 溶液,将其和样品 (20 g) 依次加入电解槽中。借助 85-2A 型恒温磁力搅拌器进行搅拌 (600 r/min),根据前期探索试验确定温度为 25 $^\circ\text{C}$,电化学处理时间为 4 h。电化学处理后的矿浆,用去离子水反复冲洗电极至溶液 pH 为中性,之后过滤、烘干。

煤泥水沉降试验:褐煤煤泥、纯褐煤、伊利石以及纯褐煤与伊利石混合样 (质量比为 1:1) 的沉降试验。以电化学处理前后的样品为研究对象,用去离子水将其质量浓度配制为 10 g/L,在 500 mL 量筒中进行沉降试验。沉降过程中测定沉降速度 (式 (1)),沉降 1 h 后测量压实层高度,在量筒液面下 2.5 cm 处虹吸 2 mL 上清液,用 DHZ-11 型浊度仪测定上清液浊度。

沉降速度的计算公式^[14]为:

$$V = \frac{M \sum_{i=a}^b T_i H_i - \left(\sum_{i=a}^b T_i \right) \left(\sum_{i=a}^b H_i \right)}{M \sum_{i=a}^b T_i^2 - \left(\sum_{i=a}^b T_i \right)^2} \quad (1)$$

式中, V 为沉降速度,cm/min; T_i 为某一累计时刻,s; H_i 为 T_i 时刻的澄清区高度,cm; a 为首端顺序号; b 为末端顺序号; M 为 a 到 b 的累计数, $M = b - a + 1$ 。

2 EDLVO 理论计算

以纯褐煤、伊利石、纯褐煤与伊利石三种体系为研究对象,分别进行煤-煤、伊利石-伊利石、煤-伊利石的颗粒间作用能计算,其体系中颗粒间界面作用能包括范德华作用能、静电作用能和界面极性作用能。假设煤泥水体系中的颗粒均为球形。计算方法如下^[15-16]:

颗粒间范德华作用能:

$$V_w = \frac{A_{132}}{6H} \cdot \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \quad (2)$$

式中, R_1, R_2 为颗粒半径,m; H 为颗粒间界面力作用距离,m; A_{132} 为物质 1 和物质 2 在介质 3 中相互作用的 Hamaker 常数,由式 (3) 确定:

$$A_{132} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (3)$$

式中, A_{11}, A_{22}, A_{33} 分别为物质 1、物质 2 和介质 3 在真空中的 Hamaker 常数。

对于同种物质颗粒在介质 3 中的 Hamaker 常数为:

$$A_{131} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \quad (4)$$

颗粒间静电作用能:

$$V_E = \frac{\pi \epsilon_1 \epsilon_0 R_1 R_2}{R_1 + R_2} (\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2) \cdot$$

$$\left[\frac{2\varphi_{01}\varphi_{02}}{\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2} \ln \frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} + \ln(1 - e^{-2\kappa H}) \right] \quad (5)$$

相同物质且粒径相等时,颗粒间静电作用能为:

$$V_E = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 R\varphi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) \quad (6)$$

式中, R 为颗粒半径,m; ϵ_0 为介质在真空中的介电常数, 8.854×10^{-12} F/m; ϵ_r 为介质的相对介电常数; κ^{-1} 为 Debye 长度,m; φ_0 为颗粒表面电位,可用 ζ 电位代替,V; e 为电子电荷, 1.602×10^{-19} C。

颗粒间极性作用能:

$$V_H = \frac{2\pi R_1 R_2}{R_1 + R_2} h_0 \Delta V_H^0 \exp\left(\frac{H_0 - H}{h_0}\right) \quad (7)$$

式中, H_0 为两颗粒接触间距,m; h_0 为衰减长度,m; ΔV_H^0 为物质 1 和物质 2 在水中的界面极性作用能常数,如下:

$$\Delta V_H^0 \approx \Delta G_{132}^{AB} = 2[\sqrt{\gamma_3^+}(\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-}) + \sqrt{\gamma_3^-}(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+}) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+}] \quad (8)$$

式中, ΔG_{132}^{AB} 为物质 1 和物质 2 在水中界面相互作用能的 Lewis 酸碱分量; γ_1^+ 、 γ_2^+ 和 γ_3^+ 分别为物质 1、物质 2 和介质 3 的 Lewis 酸分量; γ_1^- 、 γ_2^- 、 γ_3^- 分别为物质 1、物质 2 和介质 3 的 Lewis 碱分量。

极性作用能的正负可由式(9) 得出:

$$\Delta G_{132} = 2(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}})(\sqrt{\gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}}) + \Delta G_{132}^{AB} \quad (9)$$

式中, ΔG_{132} 为物质 1 和物质 2 在介质 3 中的相互作用能; γ_1^{LW} 、 γ_2^{LW} 和 γ_3^{LW} 分别为物质 1、物质 2、介质 3 相互作用能的 Lifshitz - van der waals 分量。

颗粒为同种物质时,颗粒间极性作用能常数如式(10) 所示,极性作用能的正负由式(11) 得出:

$$\Delta V_H^0 \approx \Delta G_{131}^{AB} = 4(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_3^-})(\sqrt{\gamma_3^+} - \sqrt{\gamma_1^+}) \quad (10)$$

$$\Delta G_{131} = 2(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}})^2 + \Delta G_{131}^{AB} \quad (11)$$

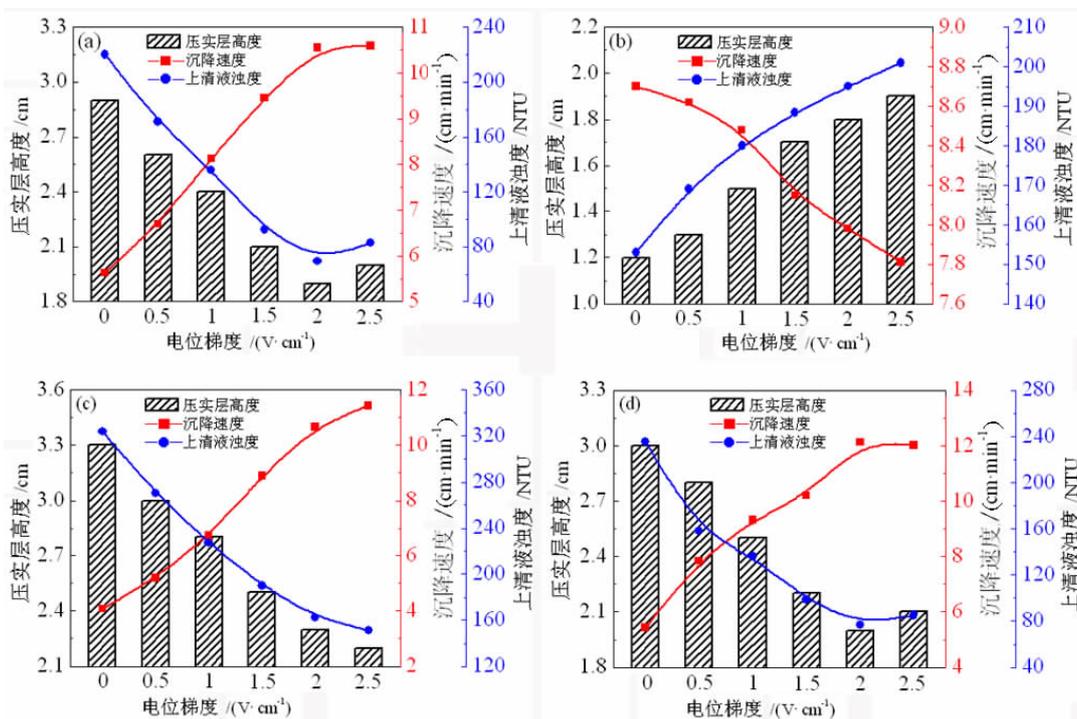
即颗粒间总作用能:

$$V_T = V_W + V_E + V_H \quad (12)$$

3 结果与讨论

3.1 电化作用下煤泥水沉降试验

在前期探索性试验的基础上,固定试验条件为:温度为 25 °C,电解质质量浓度为 1 mol/L,电化作用时间为 4 h,pH 为 7,分别考察褐煤泥、纯褐煤、伊利石、纯褐煤与伊利石四个体系的煤泥水在不同电位梯度条件下的沉降效果,结果如图 2 所示。



(a) 褐煤煤泥; (b) 纯褐煤; (c) 伊利石; (d) 纯褐煤与伊利石

图 2 不同电位梯度下的煤泥水沉降效果

(a) original slime; (b) coal; (c) clay rock; (d) coal and clay rock

Fig. 2 Settlement effect of slime water under different potential gradients

由图2(a)可知,褐煤煤泥悬浮液未经电化学处理时,其沉降效果较差,沉降速度为5.63 cm/min,上清液浊度为220 NTU,压实层高度为2.9 cm;随着电位梯度的增大,其沉降效果逐渐改善,当电位梯度增大至2 V/cm时,其沉降效果为最佳,此时沉降速度为10.55 cm/min,上清液浊度为69.5 NTU,压实层高度为1.9 cm;继续增大电位梯度,其沉降效果有所下降。

由图2(b)可知,纯褐煤悬浮液未经电化学处理时,其沉降速度为8.7 cm/min,上清液浊度为153 NTU,压实层高度为1.2 cm;随着电位梯度的增大,其沉降效果不断变差,且与褐煤煤泥的沉降效果(图2(a))变化趋势正好相反,即电化学处理使其沉降效果恶化。

由图2(c)可知,伊利石悬浮液未经电化学处理时,其沉降速度为4.08 cm/min,上清液浊度为324 NTU,压实层高度为3.3 cm,与纯褐煤悬浮液的沉降效果相比可知,伊利石的沉降难度明显增大;随着电位梯度的增大,沉降速度持续加快,上清液浊度和压实层高度逐渐降低,即电化学处理可以有效地改善伊利石悬浮液的沉降效果。

由图2(d)可知,纯褐煤与伊利石的悬浮液未经电化学处理时,其沉降速度为5.43 cm/min,上清液浊度为235.5 NTU,压实层高度为3 cm,与褐煤煤泥悬浮液的沉降效果十分接近,且电位梯度对两种悬浮液的沉降影响基本一致,表明纯褐煤与伊利石的配制悬浮液用于模拟褐煤煤泥悬浮液具有可行性。

3.2 EDLVO 理论分析

3.2.1 参数测定与计算

(1) 试样及颗粒粒径

伊利石和纯褐煤试样经 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测得平均粒径分别为5.2 μm和20.6 μm。

(2) Debye 长度

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi e^2 CZ^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}} \quad (13)$$

式中, C 为离子体积摩尔浓度, mol/L; e 为电荷, 1.602×10^{-19} C; Z 为离子电荷数; T 为系统绝对温度, K; k 为玻尔兹曼常数, 1.38×10^{-23} J/K; 试验所用分散介质为水, ϵ_0 取 8.854×10^{-12} F/m, ϵ_r 为78.5; pH=7; 温度为298 K, 计算得出 κ 为 0.104 nm^{-1} 。

(3) ζ 电位

煤泥水体系 pH=7 时,采用 JS94H 微电泳仪对电化学处理后样品的 ζ 电位进行测定,结果如表3所示。

表3 电化学处理后样品的 ζ 电位 /mV

Table 3 Electrochemical treatment of the ζ potential of the sample

电位梯度/(V·cm ⁻¹)	0	0.5	1	1.5	2	2.5
纯褐煤	-18.3	-20.5	-23.7	-25.6	-27.2	-34.2
伊利石	-52.0	-19	-14.2	-11.8	-5.6	-9.6

(4) 表面能参数

颗粒的表面能参数计算公式如式(14)所示。试验选取三种液体的表面能参数见表4,采用 JC2000C 接触角测试仪对电化学处理后纯褐煤和伊利石的接触角进行测定,结果见表5,进而计算出纯褐煤和伊利石的表面能参数见表6。由式(8)~(11)计算得出电化学处理后纯褐煤和伊利石在水中的相互作用能和 Lewis 分量,如表7所示。

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}) \quad (14)$$

式中, γ_L 、 γ_L^{LW} 、 γ_L^+ 、 γ_L^- 分别为液体的表面能、表面能的 Lifshitz - van der Waals 分量、Lewis 酸分量和碱分量; γ_s^{LW} 、 γ_s^+ 、 γ_s^- 分别为固体表面能的 Lifshitz - van der Waals 分量、Lewis 酸分量和碱分量; θ 为固液界面接触角。

表4 三种液体的表面能参数 /(mJ·m⁻²)

Table 4 Surface energy parameters of three liquids

介质名称	γ	γ^{LW}	γ^+	γ^-
水	72.8	21.8	25.5	25.5
丙三醇	64	34	3.92	57.4
甲醛	58	39	2.28	39.6

表5 电化学处理后纯褐煤和伊利石的接触角 /(°)

Table 5 Contact angle of coal and illite after electrochemical treatment

电位梯度/(V·cm ⁻¹)	0	0.5	1	1.5	2	2.5
煤	水	61.3	60.3	58.0	55.0	49.5
	丙三醇	49.5	48.0	44.5	42.5	40.8
	甲醛	32.5	30.8	28.0	26.0	23.8
伊利石	水	20.0	22.5	27.0	36.5	41.5
	丙三醇	26.0	27.5	30.8	38.0	43.0
	甲醛	21.3	23.3	28.3	37.0	42.0

表 6 电化学处理后纯褐煤和伊利石的表面能参数

$\gamma / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$

Table 6 Surface energy parameters of coal and illite after electrochemical treatment

电位梯度/ $(\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})$		0	0.5	1	1.5	2	2.5
煤	γ	55.4	55.6	54.1	54.2	54.8	54.8
	γ^{LW}	51.8	51.2	46.5	45.2	45.0	42.1
	γ^+	0.3	0.4	1.0	1.2	1.3	2.0
	γ^-	12.3	12.7	13.7	16.1	18.3	20.1
伊利石	γ	58.3	57.7	56.3	52.4	49.0	52.2
	γ^{LW}	21.6	21.1	18.7	15.5	14.8	16.4
	γ^+	6.7	6.8	7.4	7.9	7.2	7.4
	γ^-	50.4	49.3	47.8	43.0	40.5	43.3

表 7 电化学处理后纯褐煤和伊利石颗粒在水中相互作用能的 Lewis 分量

$\gamma / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$

Table 7 Lewis components of the interaction energy between coal and illite particles in water after electrochemical treatment

电位梯度/ (V/cm)	$\Delta G_{131}^{\text{AB}}$	$\Delta G_{232}^{\text{AB}}$	$\Delta G_{132}^{\text{AB}}$	ΔG_{131}	ΔG_{232}	ΔG_{132}
0	-27.78	20.18	10.86	-40.56	20.18	15.96
0.5	-26.26	19.26	10.16	-38.62	19.25	15.28
1	-21.84	17.37	8.82	-31.09	17.13	13.80
1.5	-16.41	13.50	7.28	-24.84	12.43	12.85
2	-12.07	12.44	6.62	-20.39	11.09	12.34
2.5	-8.24	14.26	8.49	-14.86	13.49	13.37

注: 1—纯褐煤, 2—伊利石, 3—水。

(5) Hamaker 常数

物质在真空中的 Hamaker 常数如下:

$$A = 24\pi H_0^2 \gamma^{\text{LW}} = 1.88 \times 10^{-21} \gamma^{\text{LW}} \quad (15)$$

根据表 6, 由式(3)、(4)、(15) 计算得出电化学处理后纯褐煤和伊利石在真空和水中的 Hamaker 常数, 见表 8。

表 8 电化学处理后纯褐煤和伊利石颗粒在真空和水中 Hamaker 常数

$\gamma / (10^{-20} \text{J})$

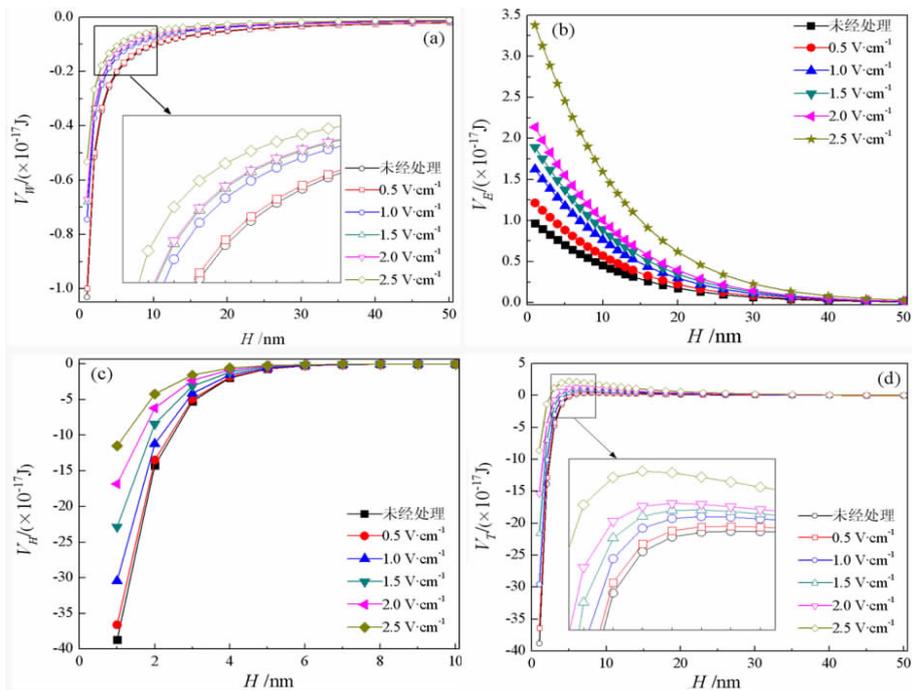
Table 8 Electrochemical treatment of coal and illite particles in vacuum and water after the Hamaker constant

电位梯度/ $(\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})$	A_{11}	A_{22}	A_{131}	A_{232}	A_{132}
0	9.74	4.06	1.201 3	0.000 1	-0.010 9
0.5	9.63	3.97	1.162 9	0.00 1	-0.034 9
1	8.74	3.52	0.867 7	0.022 1	-0.138 5
1.5	8.5	2.91	0.793 2	0.101 7	-0.284 1
2	8.46	2.78	0.781	0.127 8	-0.316 0
2.5	7.91	3.08	0.620 4	0.072 8	-0.212 5

注: 1—纯褐煤, 2—伊利石, 3—水; A_{33} 为 4.10。

3.2.2 电化学作用对纯褐煤颗粒间作用能的影响

采用 EDLVO 理论对不同电位梯度条件下纯褐煤颗粒间的界面作用能进行计算, 结果如图 3 所示。



(a) 范德华作用能; (b) 静电作用能; (c) 极性作用能; (d) 总作用能

图 3 电位梯度对纯褐煤颗粒间作用能的影响

(a) van der waals interaction energy; (b) electrostatic interaction energy; (c) polar action energy; (d) total energy of action

Fig. 3 Effect of potential gradient on interparticle interaction energy of coal

由图 3(a)可知,电化学处理前后纯褐煤颗粒在不同粒间距上的范德华作用能 V_w 均小于零,其范德华作用为吸引能。随着电位梯度的增大,纯褐煤颗粒间的范德华排斥能逐渐减小。由图 3(b)可知,电化学处理前后纯褐煤颗粒在不同粒间距上的静电作用能 V_E 均大于零,其静电作用为排斥作用。随着电位梯度的增大,纯褐煤颗粒间的静电排斥能随之增大。由图 3(c)可知,电化学处理前后纯褐煤颗粒在不同粒间距上的界面极性作用能 V_H 均小于零,其极性作用能表现为疏水吸引能。电位梯度的增大会引起纯褐煤颗粒间的疏水吸引能减小,即颗粒间的相互吸引效果减弱。由图 3(d)可知,纯褐煤颗粒间的总相互作用能 $V_T \sim H$ 曲线存在“能垒”和“临界距离”^[17]。当 $H > 10$ nm 时,总相互作用能逐渐趋近于零;当 $H < 10$ nm 时,继续减小时,其值由正变为负,继续减小颗粒间距,其相互吸引作用愈加显著。当纯褐煤颗粒的粒间距较小 (< 5 nm) 时,随着电位梯度的增大,其排斥作用增强。

借助扫描电子显微镜对电化学处理前后(电位梯度为 2 V/cm)的纯褐煤进行微观结构观察,结果如图 4(a)、(b)所示。

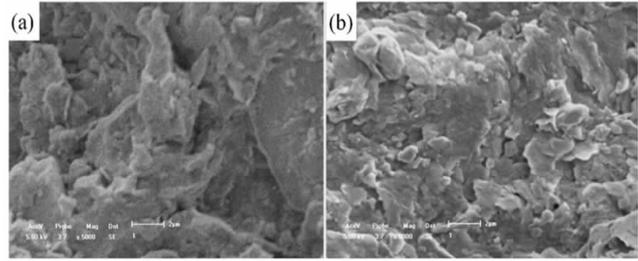
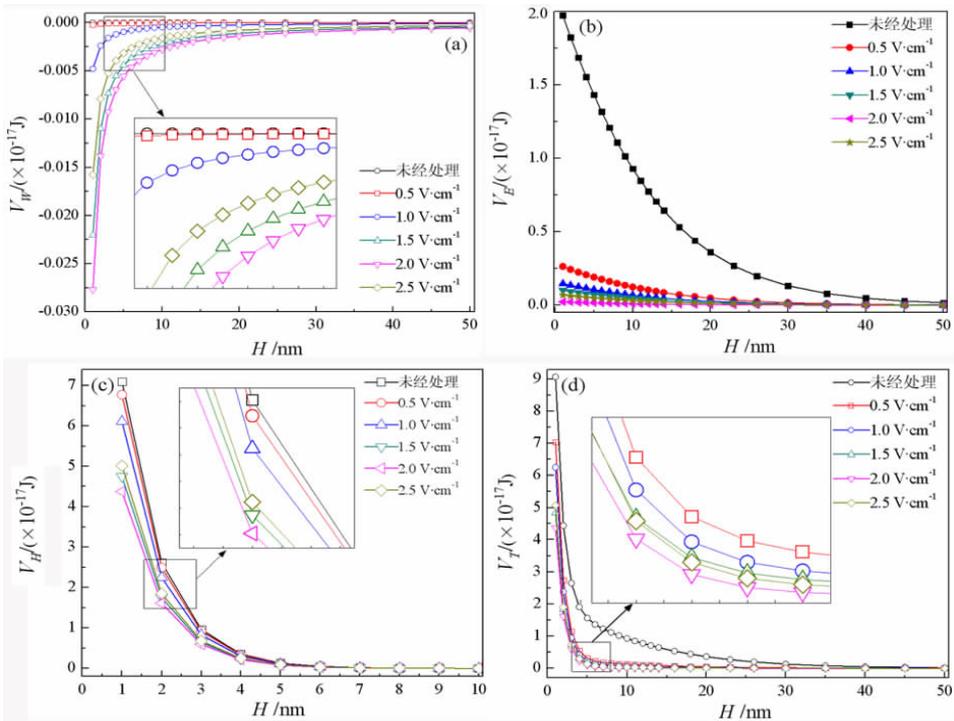


图 4 煤样的微观结构($\times 5000$) (a)处理前;(b)处理后
Fig. 4 Microstructure of coal sample ($\times 5000$) (a) Before treatment; (b) After treatment

由图 4(a)、(b)可知,电化学处理前后的纯褐煤样品表面结构稍有变化,电化学处理后纯褐煤样表面相较于未处理时粗糙度更高,且裂隙数量有所增加,说明电化学处理降低了纯褐煤样表面的致密性,导致纯褐煤颗粒的水化反应加剧,疏水性减弱。即从微观层面上解释了电化学处理不利于纯褐煤颗粒间的凝聚。

3.2.3 电化学作用对伊利石颗粒间作用能的影响

采用 EDLVO 理论对不同电位梯度条件下伊利石颗粒间的界面作用能进行计算,结果如图 5 所示。



(a) 范德华作用能; (b) 静电作用能; (c) 极性作用能; (d) 总作用能

图 5 电位梯度对伊利石颗粒间作用能的影响

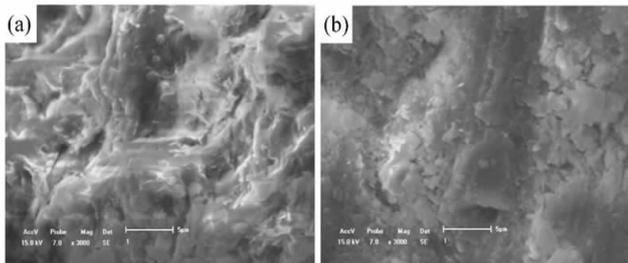
(a) van der waals interaction energy; (b) electrostatic interaction energy; (c) polar action energy; (d) total energy of action

Fig. 5 Effect of potential gradient on interparticle interaction energy of illite

由图 5(a)可知,电化学处理前后伊利石颗粒在不同粒间距上的范德华作用能 V_w 均小于零,其范德华作用为吸引能, $V_w \sim H$ 曲线的变化趋势与图 4(a)基本一致。未经电化学处理的伊利石颗粒间的 V_w 无明显变化,电化学处理后其范德华吸引能显著增强,当电位梯度为 2 V/cm 时, V_w 达到最大。由图 5(b)可知,电化学处理前后伊利石颗粒在不同粒间距上的 V_E 均大于零,其静电作用为排斥作用。经电化学处理后, V_E 急剧减小,且随着颗粒间距的增大,其逐渐趋向于零。当电位梯度为 2 V/cm 时, V_E 达到最小值,即电化学处理可以有效降低伊利石颗粒间的静电作用能。由图 5(c)可知,电化学处理前后伊利石颗粒间的 $V_H \sim H$ 曲线变化趋势相同, V_H 与粒间距呈负相关变化,且不同粒间距上的界面极性作用能均为正值,即为亲水排斥能。增大电位梯度可以减小颗粒间的亲水排斥能,有利于伊利石颗粒相互凝聚。由图 5(d)可知,伊利石颗粒间在不同粒间距上的总作用能 $V_T > 0$,为排斥作用。当电位梯度为 2 V/cm 时, V_T 达到最小值,即电化学处理可以显著降低伊利石颗粒间的排斥作用。

借助扫描电子显微镜对电化学处理前后(电位梯度为 2 V/cm)的伊利石进行微观结构观察,结果如图 6(a)、(b)所示。

由图 6(a)、(b)可知,电化学处理前后伊利石的表面结构产生了明显变化。未经电化学处理的伊利石表



(a)处理前;(b)处理后

图 6 伊利石的微观结构($\times 3000$)

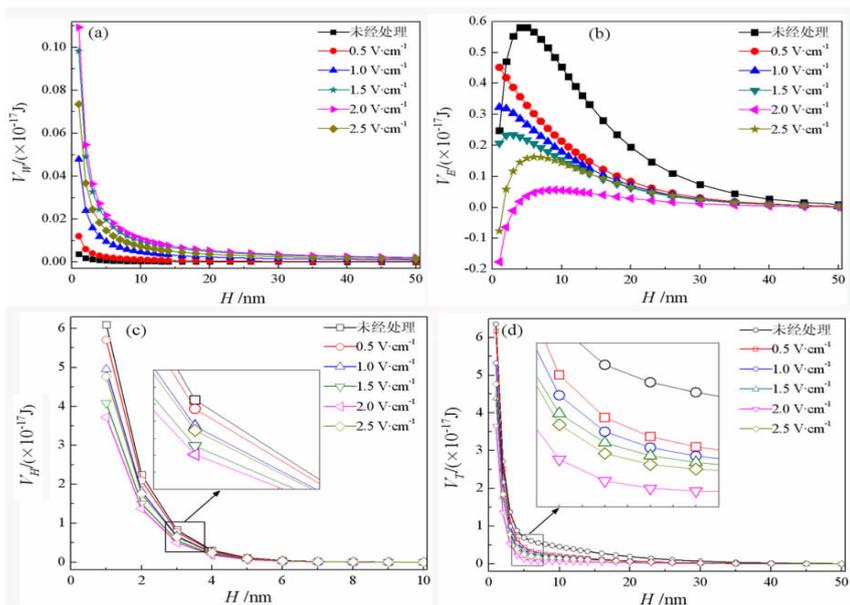
(a) Before treatment; (b) After treatment

Fig. 6 Microstructure of illite($\times 3000$)

面呈多孔不均匀结构,且条状裂隙较多;电化学处理后伊利石的表面层较为平整致密,比表面积减小,有效抑制水化反应的产生。煤泥水沉降过程中,颗粒间凝聚是影响沉降效果的关键因素之一^[18]。电化学处理后更有助于伊利石颗粒进行凝聚。即从微观层面上解释了电化学处理对伊利石颗粒沉降的促进作用。

3.2.4 电化学作用对纯褐煤与伊利石颗粒间作用能的影响

采用 EDLVO 理论对不同电位梯度条件下纯褐煤与伊利石颗粒间的界面作用能进行计算,结果如图 7 所示。



(a) 范德华作用能; (b) 静电作用能; (c) 极性作用能; (d) 总作用能

图 7 电位梯度对纯褐煤与伊利石颗粒间作用能的影响

(a) van der waals interaction energy; (b) electrostatic interaction energy; (c) polar action energy; (d) total energy of action

Fig. 7 Effect of potential gradient on the interaction energy between particles of coal and illite

由图 7(a)可知,纯褐煤与伊利石颗粒不同粒间距上的范德华作用能 V_w 均为正值,即表现为排斥作用。电化学处理可以使纯褐煤与伊利石颗粒间的范德华排斥能增大,在 $H < 5$ nm 时,范德华排斥能的变化尤为明显。当电位梯度为 2 V/cm 时,范德华排斥能最大。由图 7(b)可知,随着 H 的增大,未经电化学处理的伊利石颗粒间的 V_E 先急剧增大,待穿过“能垒”(V_E 极大值)后, V_E 大幅度减小,并逐渐趋于零。电化学处理后, V_E 明显减小,当电位梯度为 2 V/cm 和 2.5 V/cm 的 V_E 曲线在 H 小于临界距离时,静电作用能变为负值,为吸引作用;在 H 大于临界距离时,电位梯度为 2 V/cm 时的 V_E 曲线也处于 0 附近,此时纯褐煤与伊利石颗粒间的静电排斥能最小。由图 7(c)可知,电化学处理前后纯褐煤与伊利石颗粒在不同粒间距上的 V_H 均大于零,为亲水排斥能。电化学作用可使其 V_H 减小,当电位梯度为 2 V/cm 时, V_H 为最小值。由图 7(d)可知,电化学处理前后的纯褐煤与伊利石颗粒不同粒间距上的总作用能 V_T 均为正值,为排斥作用,且 $V_T \sim H$ 曲线与图 7(a)的 $V_H \sim H$ 曲线的变化趋势基本一致,表明电化学处理可以降低纯褐煤与伊利石颗粒间的总作用能,当电位梯度为 2 V/cm 时,总作用能可为最小值,此时纯褐煤与伊利石颗粒间的排斥作用最小。

3.3 讨论

以褐煤煤泥、纯褐煤、伊利石、纯褐煤与伊利石四个体系的煤泥水为研究对象,采用 EDLVO 理论对煤泥水体系中颗粒间的相互作用能进行分析,并结合煤泥水的沉降效果进行讨论,将理论计算与实际结果相对比,验证理论计算的准确性。

由图 3 可知,当纯褐煤颗粒间距较小(< 5 nm)时,其 V_w 和 V_H 表现为吸引作用,且 V_H 远大于 V_w ;当纯褐煤颗粒间距较大(> 5 nm)时, V_w 和 V_H 逐渐趋于零,仅存在 V_E ,且表现为排斥作用。随着电位梯度的增大,不同粒间距上的 V_w 和 V_H 逐渐趋于零, V_E 持续增大,即纯褐煤颗粒间的吸引作用减弱,排斥作用增强。从 $V_T \sim H$ 曲线也可以看出,随着电位梯度的增大,纯褐煤颗粒间总作用能呈现出更大的排斥作用。说明电化学处理不利于纯褐煤颗粒间的相互凝聚,从而恶化其沉降效果。由图 2(b)可知,随着电位梯度的增大,其沉降速度不断下降,浊度和压实层高度持续升高,这与理论分析结果一致。相关研究^[19-21]得出,当纯褐煤进行电化学处理时,煤中的有机质和黄铁矿会在电场作用下发生电解反应。电化学处理强度越大,其氧化反应越剧烈,有机质和黄铁矿会逐渐分离,导致煤颗粒破裂,进而引起悬浮液体系中的颗粒数量增加,粒度减小。图 4 也可看出,电化学处理后纯褐煤的表面不规

则程度有所提高,致密性变差。

由图 5 可知,电化学处理前后的伊利石颗粒在不同粒间距上的 $V_w < 0$,且数值较小; V_E 、 V_H 均 > 0 ,即伊利石颗粒间主要表现为排斥作用。随着电位梯度的增大,不同粒间距上的 V_w 、 V_E 和 V_H 均有所减小,即吸引作用增强,排斥作用减弱。从 $V_T \sim H$ 曲线也可以看出,随着电位梯度的增大,纯褐煤颗粒间总作用能呈现出的排斥作用减弱,当电位梯度为 2 V/cm 时, V_T 达到最小值,说明电化学处理可以促进伊利石颗粒间的相互凝聚,从而改善其沉降效果。由图 2(c)可知,随着电位梯度的增大,其沉降速度快速上升,浊度和压实层高度不断下降,这与理论分析结果相一致。根据文献^[22-23]可知,EDLVO 理论计算是假设伊利石颗粒为球体,实际上伊利石颗粒为层状硅酸盐,当 pH 为中性时,在水溶液中其颗粒结构的边上带正电荷,面上带负电荷,易形成“边-面”相互吸附的网架构造,使得该结构的整体沉降速度较慢。增大电位梯度可以减小伊利石的永久电荷和 ζ 电位,颗粒间“边-面”吸附减弱,“面-面”吸附增强,可以加快其沉降速度。以上分析与图 6 所得结果一致,即从颗粒间总相互作用能的计算结果和颗粒的表面结构变化均可以证明电化学处理有利于伊利石颗粒的凝聚沉降。

由图 7 可知,电化学处理前后纯褐煤与伊利石颗粒在不同粒间距上的 V_w 和 V_H 均 > 0 ,当电位梯度为 2 V/cm 时, V_w 和 V_H 分别达到最小值和最大值,但 V_H 明显大于 V_w ,故颗粒间的排斥作用主要取决于极性作用能,所以电化学处理可以降低纯褐煤与伊利石颗粒间的排斥作用。由 $V_T \sim H$ 曲线可知,电化学处理可以有效降低纯褐煤与伊利石颗粒间的静电作用能,尤其是当电位梯度为 2 V/cm, H 无限缩小时,纯褐煤与伊利石颗粒间的静电作用能转变为吸引作用,随着 H 的增大, V_E 逐渐趋于零,说明电化学处理可以增大纯褐煤与伊利石颗粒间的吸引作用。电化学作用前后纯褐煤与伊利石颗粒和伊利石颗粒的 $V_T \sim H$ 曲线和沉降效果(图 2(c)、2(d))整体趋势基本相同。结合已有文献^[24-25]分析可知,在纯褐煤与伊利石的悬浮液中,电化学处理后的伊利石颗粒具有明显的网架结构,可以对纯褐煤颗粒进行“包裹”,即体系中主要为水与伊利石颗粒的界面作用。以上分析已知,电化学处理可以提高伊利石颗粒的沉降效果,故纯褐煤与伊利石颗粒的沉降效果也将得到改善,同时电化学处理能够降低纯褐煤与伊利石颗粒的静电排斥作用能和亲水排斥能,增强网架“包裹”结构的紧密性,进一步提高其沉降效果。因此,纯褐煤与伊利石颗粒的沉降试验结果与 EDLVO 理论计算结果高度吻合。

综上,颗粒间总作用能决定其相互凝聚与分散状

态,电化学处理后,纯褐煤颗粒的沉降效果恶化,但是伊利石颗粒、纯褐煤与伊利石颗粒的沉降效果改善。因此,电化学处理对褐煤煤泥水悬浮液的凝聚沉降具有调控作用。在实际应用中,应合理控制电化学条件,当电化学作用过强时会加剧煤质氧化,降低煤泥水的沉降效果,同时也使处理成本增加。

4 结论

(1) 电化学处理对纯褐煤颗粒的沉降具有抑制作用,对伊利石颗粒、纯褐煤与伊利石颗粒的沉降具有促进作用。

(2) EDLVO 理论计算得出电化学处理后的纯褐煤颗粒间总作用能增大,表现为排斥作用增强,不利于纯褐煤颗粒的相互凝聚;伊利石颗粒、纯褐煤与伊利石颗粒间总作用能减小,表现为排斥作用减弱,有利于伊利石颗粒、纯褐煤与伊利石颗粒的相互凝聚。

(3) 电化学处理的最佳电化学条件为电位梯度 2 V/cm,电解质浓度 1 mol/L,此时实际煤泥水(褐煤煤泥水)和模拟煤泥水(纯褐煤与伊利石的混合煤泥水)的沉降效果最佳,与 EDLVO 理论的计算结果相一致,证明配制的悬浮液体系用于模拟实际情况具有可行性。

参考文献:

[1] 张明青,刘硕,宋灿灿.从黏土行为视角认识煤泥水沉降性能[J].选煤技术,2021(1):44-49.

[2] 张志军,庄丽,刘炯天.选煤水化学——水化学性质对颗粒间相互作用的影响[J].煤炭学报,2021,46(5):1685-1693.

[3] 张志军,孟齐,刘炯天.选煤水化学——循环煤泥水系统的水化学性质[J].煤炭学报,2021,46(2):614-623.

[4] 李敏恒,王先鹏,李凌月,等.选煤厂煤泥水沉降效果试验研究[J].煤炭加工与综合利用,2021(4):13-16.

[5] 刘莉君,于伟,李毅红,等.超声波辅助煤泥脱水的研究[J].选煤技术,2021(1):111-115.

[6] ZHAO S, GUO B, PENG Y, et al. An impedance spectroscopy study on the mitigation of clay slime coatings on chalcocite by electrolytes[J]. Minerals Engineering, 2017, 101(9): 40-46.

[7] SHINOHARA Y, TSUBOUCHI N. Effect of the electronic state on low-rank coals with Ca^{2+} ion exchange[J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1218(5): 128544.

[8] 王浩,樊攀峰,郑剑平,等.超声电化学协同处理难沉降煤泥水的试验研究[J].煤炭工程,2015,47(5):118-121.

[9] ZHAO W, XU W, ZHONG S, et al. Desulfurization of coal by an elec-

trochemical-reduction flotation technique[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2008, 18(4): 571-574.

[10] MOUSSOUT H, AHLAFI H, AAZZA M, et al. Interfacial electrochemical properties of natural moroccan ghassoul (stevensite) clay in aqueous suspension[J]. Heliyon, 2020, 6(3): 3634.

[11] 贺斌,董宪姝,樊玉萍,等.基于 EDLVO 理论的煤泥水沉降机理的研究[J].煤炭技术,2014,33(4):249-251.

[12] LIAO Y, HAO X, AN M, et al. Enhancing low-rank coal flotation using mixed collector of dodecane and oleic acid: effect of droplet dispersion and its interaction with coal particle[J]. Fuel, 2020, 280(7): 118634.

[13] 李明明,徐硕,卢冀伟,等.电化学作用对伊利石颗粒凝聚沉降性能的影响[J].矿产综合利用,2017(1):125-128.

[14] LIU Z, ZHOU L C, LIU F D, et al. Impact of Al-based coagulants on the formation of aerobic granules: comparison between poly aluminum chloride(PAC) and aluminum sulfate(AS) [J]. The Science of the total environment, 2019, 48(10): 74-84.

[15] CHEN J, MIN F, LIU L. The interactions between fine particles of coal and kaolinite in aqueous, insights from experiments and molecular simulations[J]. Applied Surface Science, 2019, 467(2): 12-21.

[16] YU Y, MA L, XU H, et al. DLVO theoretical analyses between montmorillonite and fine coal under different pH and divalent cations[J]. Powder Technology, 2018, 330(7): 147-151.

[17] PIÑERES J, BARRAZA J. Energy barrier of aggregates coal particle-bubble through the extended DLVO theory[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100(1/2): 14-20.

[18] 张明青,刘炯天,王永田.水质硬度对煤泥水中煤和高岭石颗粒分散行为的影响[J].煤炭学报,2008(9):1058-1062.

[19] GUO B, ZHOU W, LIU S, et al. Effect of γ -ray irradiation on the structure and electrochemical liquefaction of Shenhua coal[J]. Fuel, 2015, 143(3): 236-243.

[20] GUI X, CAO Y, XING Y, et al. A two-stage process for fine coal flotation intensification[J]. Powder Technology, 2017, 313(3): 361-368.

[21] DUBE R, HONAKER R. Improving the flotation performance of an oxidized bituminous coal source[J]. Minerals Engineering, 2019, 142(8): 105937.

[22] 程万里,张秀梅,邓政斌,等.基于 EDLVO 理论的浮选药剂对煤泥颗粒间的相互作用[J].煤炭学报,2020,45(10):3563-3572.

[23] 印万忠,王纪镇.粒度大小和颗粒间相互作用对白钨矿浮选的影响(英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(11): 3682-3687.

[24] WANG B, PENG Y. The interaction of clay minerals and saline water in coarse coal flotation[J]. Fuel, 2014, 134(6): 326-332.

[25] LIANG Z, HAN B, LIU H. Optimum conditions to treat high-concentration microparticle slime water with bioflocculants[J]. Mining Science and Technology (China), 2010, 20(3): 478-484.

Research on Electrochemical Action to Promote Slime Water Settlement Based on EDLVO Theory

LI Mingming, GAO Yue, ZHANG He, DING Shufang

School of Mining Engineering, Heilongjiang University of Science & Technology, Harbin 150022, Heilongjiang, China

Abstract: In order to explore the interaction between particles in coal slime water under electrochemical action and its influence on condensation and settlement effect, first, under the condition of different potential gradient sedimentation experiment was carried out on the original coal slime and suspension, and then by coal, illite, coal and illite system as the research object, through the determination and calculation different electrochemical conditions of the coal and illite Debye length, zeta potential and surface energy parameters, with the aid of EDLVO theory for calculation, interaction energy between particles and scanning electron microscope before and after electrochemical treatment on coal and illite surface microstructure observation, the study and analysis of electrochemical mechanism. The settlement test results showed that the electrochemical action worsened the settlement effect of coal suspension and improved the settlement effect of clay suspension. The settlement effect was the best when the potential gradient was 2 V/cm for the original coal slime, coal and clay suspension, and the curve variation trend was basically the same. The results of EDLVO showed that under electrochemical action, the total interaction energy between coal particles increases, and the attraction energy decreases. The total interaction energy between illite, coal and illite particles decreased, and the repulsion energy decreased. And the three suspension systems are polar attraction can play a dominant role. The electrochemical action can obviously reduce the “energy barrier” of the total interaction energy between particles. When the potential gradient is 2 V/cm, the total interaction between coal and illite particles can reach the minimum value. The theoretical calculation results are consistent with the settlement test results, and the action mechanism of electrochemical action to promote the coalesce and settlement of lignite slime water is analyzed.

Key words: coal slime water; electrochemical action; settlement; interaction; EDLOV theory

引用格式:李明明,高越,张贺,丁淑芳.基于 EDLVO 理论的电化学作用强化褐煤煤泥水沉降研究[J].矿产保护与利用,2021,41(5):73-82.

LI Mingming, GAO Yue, ZHANG He, DING Shufang. Research on electrochemical action to promote slime water settlement based on EDLVO theory[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(5): 73-82.

投稿网址:<http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn