

# 基于多重散射光理论的高岭石沉降特性研究

黄波,王积禄,聂瑶

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

**摘要:**为研究煤泥水中最难处理的黏土矿物高岭石的沉降特性及悬浮液失稳的影响因素,利用 Zeta 电位仪和 Turbiscan lab 稳定性分析仪,采用稳定性动力学指数(TSI)和 EDLVO 理论,计算研究了煤系高岭石浓度、阳离子种类、阳离子浓度对高岭石悬浮液稳定性的影响。结果表明:随着高岭石悬浮液浓度的增加,体系 TSI 值越小,体系越稳定;高岭石悬浮液中加入阳离子,体系 TSI 值变大,体系明显失稳。阳离子浓度越大,体系 TSI 值越大,能垒越低,体系越不稳定;不同种类的阳离子对高岭石悬浮液失稳作用强度不同,在相同的离子强度下,阳离子对悬浮液失稳作用的强弱顺序依次为  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ 。

**关键词:**煤泥水处理;黏土矿物;高岭石沉降;悬浮液稳定性

中图分类号:TD94 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2016)11-0184-05

## Study on sedimentation characteristics of kaolinite based on Multiple Scattering Light Theory

Huang Bo, Wang Jilu, Nie Yao

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to study the sedimentation characteristics of kaolinite, which is the hardest handling clay minerals in coal slime water, and the effects of instability of suspension, the Zeta Potential Meter and Turbiscan Stability Analyzer were used to investigate the effects of the concentration of coal series kaolinite, the concentration of cations and the kinds of cations on stability of kaolinite suspension by Turbiscan Stability Index (TSI) and EDLVO Theory. The results showed that with the increasing concentration of kaolinite suspension, system TSI decreased, showing the stability of system enhanced. By addition of cations, the system TSI increased and instability of system enhanced. Due to the lower energy barrier, the more cations concentration was, the greater system TSI value was, which led to the more instability of the system. The study by addition of different kinds of cations showed that with the same ionic strength, the order for effects of instability of suspension was  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ .

**Key words:** coal slime water treatment; clay minerals; kaolinite sedimentation; suspension stability

## 0 引言

近年随着采煤机械化水平的不断提高,原煤中混入了大量的夹矸,原煤在分选过程中产生大量细泥含量高、难处理的煤泥水,若处理不当会损失煤炭,并对矿区的环境造成污染<sup>[1-2]</sup>。煤泥水是一种多相、多分散的复杂体系,悬浮物颗粒大小、Zeta 电位、水质硬度、矿物泥化性质等都会对煤泥水的沉降

特性产生影响<sup>[3]</sup>。煤泥水中的矿物组成主要由氧化矿物、碳酸盐矿物、硫化矿物、硫酸盐矿物及黏土矿物组成。高岭石是煤泥水中的主要黏土矿物之一,极易泥化分散成微细颗粒,并且表面荷负电,是造成煤泥水难以沉降的主要原因<sup>[4]</sup>。国内外学者对煤的泥化特性、煤泥水沉降特性以及煤泥水澄清方法进行了大量研究,如林喆等<sup>[5]</sup>对高泥化煤泥水的泥化特性及处理工艺进行了系统研究;张英杰

收稿日期:2016-05-12;责任编辑:代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2016.11.034

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(2015QH07)

作者简介:黄波(1969—),男,重庆人,副教授,博士。Tel:18610133577, E-mail:huangbo1969@126.com

引用格式:黄波,王积禄,聂瑶.基于多重散射光理论的高岭石沉降特性研究[J].煤炭科学技术,2016,44(11):184-188.

Huang Bo, Wang Jilu, Nie Yao. Study on sedimentation characteristics of kaolinite based on Multiple Scattering Light Theory [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(11): 184-188.

等<sup>[6]</sup>研究了化学微生物法深度处理煤泥水; 张志军等<sup>[7]</sup>研究了水的硬度对煤泥水沉降的影响。国内外学者通常利用分光光度计测试煤泥水浊度的变化来研究煤泥水的沉降特性<sup>[8-11]</sup>。测试过程中需要借助肉眼观察, 无法观察到细微的变化, 并且不能反映中间层在沉降过程中的变化情况, 因而不能对煤泥水悬浮液体系整体稳定性的变化情况进行表征。基于此, 笔者首次采用一种基于多重散射光理论的稳定性分析仪来研究煤系高岭石的沉降特性, 利用稳定性动力学指数考察了高岭石浓度、阳离子种类和阳离子浓度对高岭石悬浮液稳定性的影响, 并通过 EDLVO 理论对其沉降特性进行了理论分析, 以期为煤泥水高效澄清处理提供理论基础。

## 1 试 验

### 1.1 试验材料与仪器

试验材料取自淮北矿区的煤系高岭石, 矿石质脆、有滑腻感、颜色为浅灰, 矿石中的成分主要为高岭石, 其他杂质很少。通过破碎、磨矿处理后, 平均粒度为  $0.63 \mu\text{m}$ 。试验所用的主要仪器有: IKA RET 加热型磁力搅拌器、Turbiscan lab 多重散射光稳定性分析仪和 Zetasizer Nano ZS90 粒径 Zeta 电位分析仪。主要试剂有: 氯化钠、无水氯化钙、无水氯化镁, 以上试剂均为分析纯。

### 1.2 多重散射光稳定性分析仪测试原理

Turbiscan lab 多重散射光稳定性分析仪采用多重散射光原理进行测试。根据多重散射光理论, 透射光强度和背散射光强度与颗粒浓度、颗粒粒径相关。通过测试透射光强度与背散射光强度随着时间的变化, 可全面分析样品中颗粒随时间的变迁规律, 通过稳定性动力学指数 ( $TSI$ ) 定量表征分散体系的稳定性,  $TSI$  反映了光强变化随高度的累积,  $TSI$  越大表示体系越不稳定。  $TSI$  计算式为

$$TSI = \sum_{i=1}^n \frac{\sum h | \text{scan}_i(h) - \text{scan}_{i-1}(h) |}{H}$$

式中:  $h$  为扫描点高度;  $H$  为样品总高度,  $\text{scan}_i(h)$  和  $\text{scan}_{i-1}(h)$  分别为扫描点高度  $h$  时第  $i$  次和第  $i-1$  次扫描时的光强度值。

### 1.3 试验方法

利用 Zeta 电位分析仪测定不同高岭石质量浓度、阳离子种类 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ )、阳离子浓度 (1、2、5、10 mmol/L) 条件下高岭石颗粒的 Zeta 电位。用高岭石和去离子水配制质量浓度为 1.0、1.5、

2.0、2.5 g/L 的高岭石悬浮液, 用磁力搅拌器在 1000 r/min 转速下搅拌 3 min, 使高岭石颗粒充分分散。用移液管分别取上述各浓度高岭石悬浮液 20 mL 注入 Turbiscan Lab 多重散射光稳定性分析仪的测量池中, 在  $25^\circ\text{C}$ , 每小时进行一次扫描, 共测试 6 h。将氯化钠、氯化钙、氯化镁配置成浓度 1、2、5、10 mmol/L 的溶液代替去离子水, 在高岭石质量浓度为 2.0 g/L 的条件下用稳定性分析仪重复上述试验。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 扩展 DLVO 理论

近年来探究胶体的稳定性常利用扩展 DLVO 理论进行分析。扩展 DLVO 理论认为胶粒在介质中所处状态主要由颗粒间总的作用能  $V_T$  决定,  $V_T$  为正值时, 颗粒间排斥力占优势, 颗粒处于分散状态;  $V_T$  为负值时, 颗粒间引力占优势, 则颗粒处于凝聚状态<sup>[12-13]</sup>。

$$V_T = V_A + V_E + V_H \quad (2)$$

式中:  $V_A$ 、 $V_E$ 、 $V_H$  分别为颗粒间范德华作用能、静电作用能和极性作用能。

对于同种球形颗粒,  $V_A$ 、 $V_E$  及  $V_H$  计算式如下<sup>[14-17]</sup>:

$$V_A = -Ar/(12d) \quad (3)$$

$$V_E = 4\pi\epsilon r\varphi^2 \ln(1 + e^{-\kappa^{-1}}) \quad (4)$$

$$V_H = \pi r h_0 V_H^0 e^{-d/h_0} \quad (5)$$

式中:  $A$  为哈马克常数;  $r$  为颗粒的半径;  $d$  为颗粒间距;  $\epsilon$  为介电常数;  $\varphi$  为颗粒的表面电位 (可用 Zeta 电位代替);  $\kappa^{-1}$  为 Debye 长度;  $h_0$  为衰减长度, 一般为  $1 \sim 10 \text{ nm}$ ;  $V_H^0$  为界面极性相互作用能常数。

Debye 长度是反映双电层厚度的一个参数, 见式(6)<sup>[18]</sup>:

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{e_0^2 N_A \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i}{\epsilon k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

式中:  $e_0$  为基元电荷量;  $N_A$  为阿伏伽德罗常数;  $Z_i$  为化合价;  $C_i$  为物质的量浓度;  $k_B$  为波尔曼兹常量;  $T$  为热力学温度。

对于高岭石与水之间的界面极性相互作用能常数  $V_H^0$  计算式为<sup>[19]</sup>

$$V_H^0 = -4(\sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad (7)$$

式中:  $\gamma_L^+$ 、 $\gamma_L^-$ 、 $\gamma_S^-$  分别为液体电子接受体、液体电子给予体与固体电子给予体的表面能分量, 水的  $\gamma_L^+ = 25.5 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_S^- = 25.5 \text{ mJ/m}^2$ , 高岭石的  $\gamma_S^- = 34.68$

$\text{mJ}/\text{m}^2[20]$ 。

本节介绍极性颗粒间总作用能的计算公式,主要是为后续解释不同条件下高岭石悬浮液的沉降特性提供理论基础。

## 2.2 高岭石 Zeta 电位分析

高岭石颗粒的 Zeta 电位与高岭石浓度、阳离子之间的关系如图 1 所示。

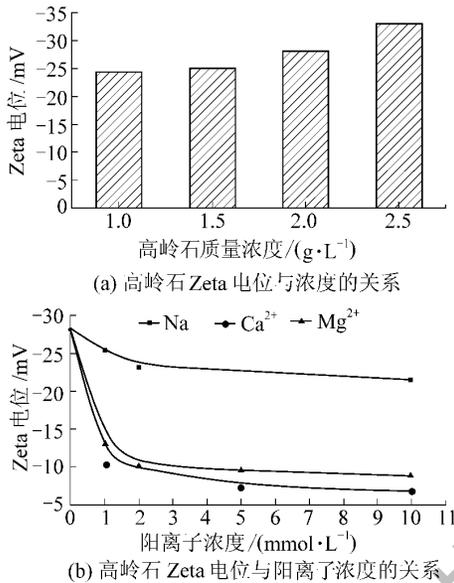


图 1 高岭石 Zeta 电位

Fig. 1 Zeta potential of kaolinite

由图 1a 可知 不同高岭石质量浓度下 Zeta 电位

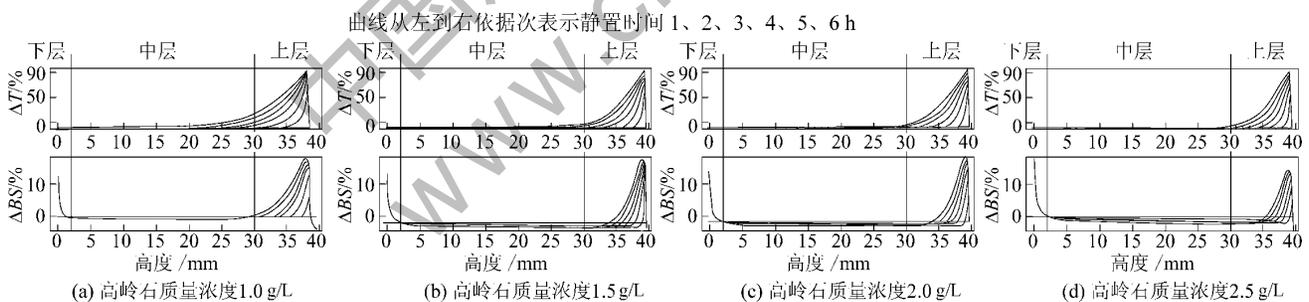


图 2 不同高岭石浓度透射光和背射光强度变化扫描图谱

Fig. 2 Scan maps of different concentrations of kaolinite light

在高岭石质量浓度为 1.0、1.5、2.0、2.5 g/L 条件下分别静置 6 h, 悬浮液的  $TSI$  分别为 20.32、15.71、13.24、11.92。

高岭石质量浓度越大, 悬浮液  $TSI$  值越小, 体系越稳定。这是由于在不同高岭石质量浓度下颗粒 Zeta 电位差异造成的, 从图 2b 可知: 高浓度条件下 Zeta 电位较大, 颗粒间的静电排斥作用能大, 故稳定性较好。

## 2.4 阳离子浓度对高岭石沉降特性的影响

高岭石悬浮液体系  $TSI$  与阳离子种类和浓度的

数值均大于  $-20$  mV, 并随着高岭石浓度的增大而增大。这是因为: 随着固体物含量的增高, 颗粒吸附的溶液中反号离子的数量减小, 导致高岭石颗粒负电性增强。由图 1b 可知, 高岭石悬浮液中加入阳离子会显著降低 Zeta 电位, 随着阳离子浓度的增大, Zeta 电位减小, 在阳离子浓度小于  $2$  mmol/L 时, 阳离子浓度对降低 Zeta 更明显, 尤其是  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ 。阴离子浓度由  $0$  增大到  $2$  mmol/L 的时候, Zeta 电位由约  $-30$  mV 降低到  $-10$  mV 左右。之后随着阳离子浓度增大, Zeta 电位降低不是特别显著。  $\text{Na}^+$  浓度为  $2$  mmol/L 时, 高岭石的 Zeta 电位是  $-23.3$  mV, 相应离子强度下, 即  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度均为  $1$  mmol/L 时, Zeta 电位分别是  $-10.3$ 、 $13.0$  mV。因而 3 种阳离子压缩双电层降低 Zeta 电位的强弱顺序为  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ 。

## 2.3 高岭石浓度对煤泥水沉降的影响

不同高岭石浓度下, 透射光强度 ( $T$ ) 和背射光强 ( $BS$ ) 变化图谱如图 2 所示,  $\Delta T$  和  $\Delta BS$  是透射光强度、背散射光强度与开始测试时的差值。在  $6$  h 测试过程中, 光强随时间发生了明显的变化, 其中下层的  $\Delta BS$  增大, 说明有大量的颗粒沉淀下来, 中层  $\Delta BS$  是逐渐减小的, 表明中层出现颗粒间聚集, 上层  $\Delta T$  明显增大, 上层澄清明显。高岭石浓度越低的悬浮液,  $\Delta T$  值越小, 表明低浓度的悬浮液沉降速度更大。

关系如图 3 所示, 可以看出: 高岭石悬浮液中加入  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{Mg}^{2+}$ , 可使体系  $TSI$  显著增大, 并随着阳离子浓度的增大,  $TSI$  也增大, 但是  $\text{Na}^+$  浓度变化对体系  $TSI$  影响不如  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  明显。表明高岭石悬浮液中加入阳离子浓度越大, 悬浮液体系越不稳定。

不同阳离子浓度下高岭石颗粒间总作用能的变化规律如图 4 所示, 可以看出: 颗粒间的总作用能  $V_T$  始终大于  $0$ , 说明在加入电解质的条件下颗粒间排斥力仍为主导。能垒的高度表征颗粒间形成凝聚体难度的大小, 能垒越大说明越难形成凝聚体, 体系

就越稳定。图 4 显示,能垒的高度随着阳离子浓度的增大而降低,相对应的图 3 中  $TSI$  也是随阳离子

浓度增大而增大。因此,阳离子浓度越大,高岭石悬浮液体系的稳定性越差。

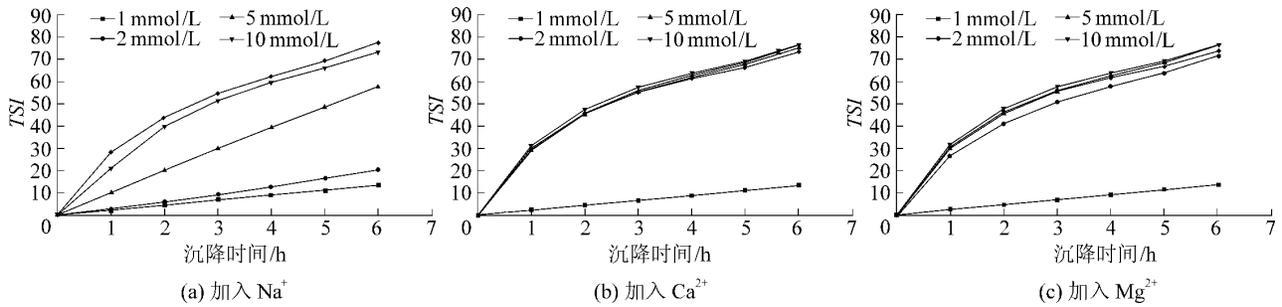


图 3 不同阳离子浓度下高岭石悬浮液  $TSI$  值

Fig. 3  $TSI$  value of kaolinite suspensions under different concentration of cationic

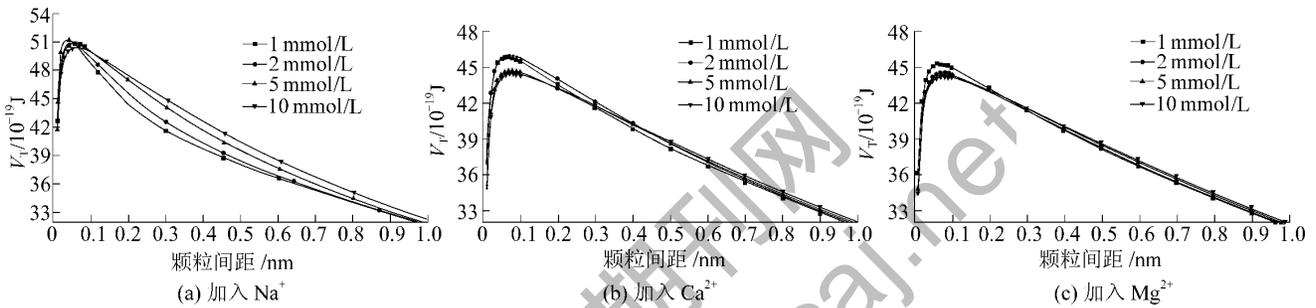


图 4 不同阳离子浓度下高岭石颗粒间总作用能

Fig. 4 The total interaction energy between kaolinite particles under different concentration of cationic

### 2.5 阳离子类型对高岭石沉降的影响

相同离子强度 ( $Na^+$  浓度 2 mmol/L,  $Mg^{2+}$  与  $Ca^{2+}$  浓度 1 mmol/L) 下高岭石悬浮液的  $TSI$  及颗粒间总作用能的变化如图 5 和图 6 所示。

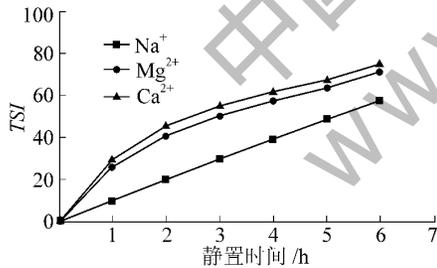


图 5 相同阳离子强度下高岭石悬浮液  $TSI$  变化曲线

Fig. 5  $TSI$  of suspensions under same concentration of cationic

从图 5 可以看出:高岭石悬浮液中加入阳离子后,体系会失稳。其中  $Mg^{2+}$  与  $Ca^{2+}$  的加入,体系的  $TSI$  明显高于加入  $Na^+$ ,体系更不稳定, $Ca^{2+}$  效果要略强于  $Mg^{2+}$ 。3 种电解质使高岭石悬浮液体系失稳能力的强弱顺序依次为  $Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$ 。这种差异是因为在相同离子强度下,阳离子对高岭石颗粒间作用势能影响程度不同。高岭石悬浮液体系能垒高度大小顺序为  $Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ ,即  $Na^+$  条件下高岭石

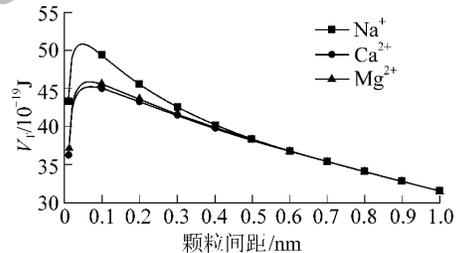


图 6 阳离子类型对颗粒间总作用能的影响

Fig. 6 Effect of total interaction energy between kaolinite particles on different cationic

颗粒最难聚集,体系稳定性较好。

### 3 结 论

1) 阳离子对悬浮液中高岭石 Zeta 电位影响显著,随着阳离子浓度的增大,高岭石颗粒的 Zeta 电位降低,阳离子降低高岭石 Zeta 电位能力强弱顺序为  $Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$ 。

2) 高岭石悬浮液浓度越高,体系稳定性动力学指数  $TSI$  越小,颗粒越难沉降,体系越稳定。

3) 阳离子对高岭石悬浮液稳定性影响显著,加入阳离子会使高岭石悬浮液体系的  $TSI$  增大。阳离子浓度越大,悬浮液的  $TSI$  越大,体系越不稳定。阳离子使高岭石悬浮液失稳作用的强弱顺序为  $Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$ 。

## 参考文献(References):

- [1] 董宪妹,姚素玲,刘爱荣,等.电化学处理煤泥水沉降特性的研究[J].中国矿业大学学报,2010,39(5):753-757.  
Dong Xianshu, Yao Suling, Liu Airong, et al. Settling characteristics of slurry pretreated by electrochemistry [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2010, 39(5): 753-757.
- [2] 张敏,王永田,刘炯天.矿物型凝聚剂用于煤泥水澄清[J].中国煤炭,2003,29(10):46-47.  
Zhang Min, Wang Yongtian, Liu Jiongtian. Mineral type flocculant used for slime water clarification [J]. China Coal, 2003, 29(10): 46-47.
- [3] 冯莉,刘炯天,张明青,等.煤泥水沉降特性的影响因素分析[J].中国矿业大学学报,2010,39(5):671-675.  
Feng Li, Liu Jiongtian, Zhang Mingqing, et al. Analysis on influencing factors of sedimentation characteristics of coal slime water [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2010, 39(5): 671-675.
- [4] 刘亮.影响煤泥水沉降的因素分析[J].煤炭加工与综合利用,2013(S1):20-24.  
Liu Liang. Analysis on influencing factors of sedimentation of coal slime water [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2013 (S1): 20-24.
- [5] 林喆,杨超,沈正义,等.高泥化煤泥水的性质及其沉降特性[J].煤炭学报,2010,35(2):312-315.  
Lin Zhe, Yang Chao, Shen Zhengyi, et al. The properties and sedimentation characteristics of extremely sliming coal slime water [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(2): 312-315.
- [6] 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.
- [7] 张志军,刘炯天.基于原生硬度的煤泥水沉降性能分析[J].煤炭学报,2014,39(4):757-763.  
Zhang Zhijun, Liu Jiongtian. Settling characteristics analysis of coal slime water based on original hardness [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(4): 757-763.
- [8] 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 Zhongjie, Min Fanfei, Zhu Jinbo, et al. Experiment research on flocculation sediment of high muddied coal slurry water [J]. Coal Science and Technology, 2010, 38(9): 117-120.
- [9] 丁光耀,汤义春,刘珂,等.选煤厂煤泥水沉降试验研究[J].江西煤炭科技,2014(3):157-159.  
Ding Guangyao, Tang Yichun, Liu Ke, et al. Experimental study on the slime water precipitation in coal preparation plant [J]. Jiangxi Coal Science & Technology, 2014(3): 157-159.
- [10] 董宪妹,姚素玲,张凌云.电化学絮凝的应用与发展[J].选煤技术,2008(4):132-135.  
Dong Xianshu, Yao Suling, Zhang Lingyun. The application and development of electrochemical flocculation [J]. Coal Preparation Technology, 2008(4): 132-135.
- [11] 张志军,佟震阳,温亚培,等.基于溶液化学性质调控的煤泥水沉降试验研究[J].煤炭技术,2014,33(9):267-269.  
Zhang Zhijun, Tong Zhenyang, Wen Yapei, et al. Research of coal slime water settling based on controlling of solution chemical properties [J]. Coal Technology, 2014, 33(9): 267-269.
- [12] 王婕,付晓恒,胡二峰,等.煤泥絮凝分选超净煤的试验研究[J].煤炭学报,2015,40(8):1929-1935.  
Wang Jie, Fu Xiaoheng, Hu Erfeng, et al. Experimental study on flocculation flotation of ultra-clean coal from slime [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(8): 1929-1935.
- [13] 于跃先,马力强,张仲玲,等.煤泥浮选过程中的细泥夹带与罩盖机理[J].煤炭学报,2015,40(3):652-658.  
Yu Yuexian, Ma Liqiang, Zhang Zhongling, et al. Mechanism of entrainment and slime coating on coal flotation [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(3): 652-658.
- [14] 刘炯天,张明青,曾艳.不同类型黏土对煤泥水中颗粒分散行为的影响[J].中国矿业大学学报,2010,39(1):59-63.  
Liu Jiongtian, Zhang Mingqing, Zeng Yan. Effects of different type of clays on the dispersion of fine particles in coal slurry [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2010, 39(1): 59-63.
- [15] 张志军,刘炯天,冯莉,等.基于DLVO理论的煤泥水体系的临界硬度计算[J].中国矿业大学学报,2014,43(1):120-125.  
Zhang Zhijun, Liu Jiongtian, Feng Li, et al. Calculation of critical hardness of coal slime water system based on DLVO theory [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2014, 43(1): 120-125.
- [16] 胡岳华,邱冠周,王淀佐.细粒浮选体系中扩展的DLVO理论及应用[J].中南矿冶学院学报,1994,25(3):310-314.  
Hu Yuehua, Qiu Guanzhou, Wang Dianzuo. EDLVO theory and application in fine particle flotation system [J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, 1994, 25(3): 310-314.
- [17] 贺斌,董宪妹,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.  
He Bin, Dong Xianshu, Fan Yuping, et al. Study of settlement mechanism of slime water based on EDLVO theory [J]. Coal Technology, 2014, 33(4): 249-251.
- [18] Schwegmann H, Ruppert J, Frimmel F H. Influence of the pH-value on the photocatalytic disinfection of bacteria with TiO<sub>2</sub>-explanation by DLVO and XDLVO theory [J]. Water research, 2013, 47(4): 1503-1511.
- [19] 胡岳华,邱冠周,王淀佐.细粒浮选体系中界面极性相互作用理论及应用[J].中南矿冶学院学报,1993,24(6):749-754.  
Hu Yuehua, Qiu Guanzhou, Wang Dianzuo. Interface polarity interaction theory and application in fine particle flotation system [J]. Journal of Central South University, 1993, 24(6): 749-754.
- [20] 王晖,顾幅华.固体的表面能及其亲水/疏水性[J].化学通报,2009,72(12):1091-1096.  
Wang Hui, Gu Guohua. Surface free energy of solid matter and its hydrophilic/hydrophobic nature [J]. Chemistry, 2009, 72(12): 1091-1096.