

利用焦化废水制备煤泥水煤浆

王彦彪¹, 郭晓静², 周国江³

(1. 邢台旭阳煤化工有限公司 环己酮项目部, 河北 邢台 054001;

2. 河北中煤旭阳焦化有限公司 总管理部, 河北 邢台 054001; 3. 黑龙江科技学院 资源与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150027)

摘要: 选用不同浓度的焦化废水制备煤泥水煤浆。实验表明: 当焦化废水浓度稀释倍数在 3.3~2.5 时, 制备出煤泥水煤浆的稳定性、流变性能较优, 最高制浆浓度为 69%; 煤泥水煤浆的流变性随着制浆浓度的升高而变差, 且在添加剂用量为 0.6% (按干基煤计算), 制浆温度控制在 20~30 °C 之间时, 流变性能佳。

关键词: 焦化废水; 煤泥水煤浆; 成浆性; 流变性; 稳定性

中图分类号: X784; TQ534.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2011)04-0080-06

Preparing SCWM with Coking Waste Water

WANG Yanbiao¹, GUO Xiaojing², ZHOU Guojiang³

(1. Project Department of Pimelinketone, Xingtai Risun Coal Chemicals Co. Ltd, Xingtai, Hebei 054001, China;

2. General Management, Hebei CNC Risun Coking Co. Ltd, Xingtai, Hebei 054001, China;

3. College of Resource & Environment Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150027, China)

Abstract: The slime coal water mixture (SCWM) was prepared by selecting different concentrations of coking waste water. The results showed that the rheologic ability and stability of SCWM were better than others when the dilution multiple of coking waste water was between 3.3 and 2.5, and the highest pulping concentration of SCWM was 69%; the rheologic-ability was deteriorated with the increase of pulping concentration, and the rheologic-ability was quite good when additive dosage was 0.6% (on basis of dry coal) and temperature was between 20 °C and 30 °C.

Key words: coking waste water; slime coal water mixture(SCWM); slurry-forming-ability; rheologic-ability; stability

焦化废水中含有大量的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、酚、氰等有毒、有害物质, 这些物质浓度高, 难以处理, 排放后会对环境产生严重的污染。焦化废水中的有机物不仅难降解, 而且对微生物有抑制作用^[1-4], 特别是焦化废水中的酚类物质, 以苯酚含量最高且毒性最大, 对人体有严重的致癌作用^[5-6]。

木沙江等^[7]对焦化废水制备水煤浆技术进行了探讨, 分析了焦化厂现有废水来源及其处理工艺存在的问题。依据废水含有的物质, 介绍了利用焦化废水制备水煤浆的技术, 认为发展焦化废水制备水煤浆技术符合我国国情, 具有很好的环保意义和经济效益; 周国江等^[8]利用不同阶段焦化废水及自来水制备煤泥水煤浆的研究, 认为焦化废水与煤泥制备的水煤浆在稳定性、流变性、发热量性能上均优于自来水, 且焦化废水中酚类物质和氨氮对煤泥的成浆有一定的分散稳定作用, 该研究为焦化废水的回收利用提供了参考。以上研究侧重于利用焦化废水制备水煤浆的可行性、优越性及经济环境效益分析, 并没有为水煤浆的制备提供可靠的技术参数和理论数据。

焦化废水制备煤泥水煤浆技术, 解决了焦化废水对环境及人体危害的问题, 制备出的水煤浆通过燃烧, 能将其中的有毒有机物转变成无毒的水和二氧化碳, 具有重要的环保意义并能解决焦化废水高成本处理的难题, 具有较好的经济效益。本研究选用不同浓度的焦化废水制备煤泥水煤浆, 着重分析焦化废水浓度对煤

泥水煤浆性能的影响,探索出最佳的制浆参数,为焦化废水制备水煤浆技术的实际应用提供技术参考和理论依据。

1 实验

1.1 焦化废水及其水质

实验所选焦化废水来源于宝泰隆公司,焦化废水水质分析:氨氮为 598.0 mg/L;酚类为 835.0 mg/L;COD 为 4 118.0 mg/L。

1.2 煤泥的工业分析

所选煤泥来自于宝泰隆公司洗煤厂浮选尾煤,煤泥工业分析(质量百分比)如表 1 所示。

表 1 宝泰隆公司洗煤厂煤泥的工业分析及元素分析表

Tab.1 The industrial and elemental analysis of slime samples of Baotailong Co. Ltd

工业分析				元素分析				热量
水分 $M_{ad}/\%$	灰分 $A_{ad}/\%$	挥发分 $V_{ad}/\%$	固定碳 $FC_{ad}/\%$	碳 $C_{daf}/\%$	氢 $H_{daf}/\%$	氧 $O_{daf}/\%$	硫 $S_{daf}/\%$	$Q_{net,ad}/(kJ/kg)$
2.00	38.10	30.20	29.70	76.30	4.62	14.80	0.12	4 563

1.3 煤泥的粒度分布

实验采用法国塞来斯公司制造的激光粒度分析仪对所选煤泥进行粒度分析^[8]。

1.4 添加剂的选取

实验选取的添加剂为木质素磺酸钠,用量为 0.6%(质量百分比,按干基煤计算)。

1.5 水煤浆的制备

在烧杯中将一定重量的添加剂和焦化废水混合,待添加剂溶解后,加入煤泥,先手动搅拌使三者混合,再在匀浆机上以 1 200 n/min 的转速搅拌 15 min,取下静止 15 min 后测定水煤浆的性质。

1.6 水煤浆性能测定^[8]

1) 粘度测定

采用 NXS-11 型旋转粘度计(成都仪器厂)及软件进行数据处理。

2) 浓度测定

水煤浆浓度(质量分数)采用差减法测量。

3) 稳定性测定

本实验采用的方法为观察法及析水率的测定。

2 结果讨论

2.1 不同浓度焦化废水与煤泥的成浆实验

将焦化废水进行不同倍数的稀释,得到不同浓度的焦化废水,分别与煤泥进行成浆实验,观察不同浓度的焦化废水与煤泥的成浆性能及最高制浆浓度(质量分数),如表 2 所示。

实验表明:在相同制浆浓度下,不同浓度的焦化废水与煤泥的成浆性能有很大差别(表 2),主要表现在浆体的粘度、稳定性及析水性方面,其中以粘度随浓度的变化最为明显。为了更清楚地观察粘度与浓度的变化关系,在不同稀释倍数焦化废水条件下,对粘度与浓度的关系做了进一步的分析,如图 1 所示。

图 1 表明,在相同稀释倍数焦化废水条件下,随着制浆浓度的升高,水煤浆的粘度增大,这是因为煤泥水煤浆是一种典型的高浓度悬浮液,在浓度较低时,浆体粘度以线性趋势增长;当浓度较高时,浆体的粘度急剧增长。当浆体浓度达到某一临界浓度时,浆体的粘度骤然增加,出现类似沥青的胶体,这种胶体粘性大,具有

明显的粘弹性。当再加入少量的水,使浆体的浓度低于这个临界浓度时,水煤浆的粘度立即下降,流动状态明显改善。因此认为,煤泥水煤浆临界浓度是制浆最大浓度。通过实验得出了不同稀释倍数焦化废水条件下煤泥的最高制浆浓度,如表 3 所示。

在不同稀释倍数焦化废水条件下,水煤浆的粘度都随制浆浓度的升高而增大,但增长的幅度不同。在焦化废水稀释倍数为 10 时,粘度随制浆浓度的升高增长幅度最大;稀释倍数为 3.3 时增长幅度最小,且与稀释倍数为 2.5 时粘度的升高幅度相差不大。

不同浓度焦化废水与煤泥最高成浆浓度的关系:稀释倍数为 3.3 时,煤泥的成浆浓度最高,为 69%;随着焦化废水稀释倍数的降低,浆体的粘度先下降后升高,并且在稀释倍数为 3.3~2.5 之间出现转折。

从稳定性来考虑,当制浆浓度为 69%时,密封保存放置 15 d,在不同稀释倍数焦化废水制备的浆体中,只有稀释倍数 3.3~2.5 时,焦化废水制备出浆体的物性均匀,析水率较低且稳定。随着制浆浓度的升高,浆体没有出现硬沉淀。其它条件下制备出浆体的析水率较高,随着制浆浓度的升高,析水率有了很大程度的提升,且浆体出现少许硬沉淀。可见,当焦化废水稀释倍数为 3.3~2.5 时,与煤泥制备出的浆体稳定性较高。周国江等^[8]利用不同阶段焦化废水及自来水制备煤泥水煤浆的研究表明,焦化废水中酚类物质和氨氮对煤泥成浆性有一定的分散稳定作用,添加剂用量一定时,厌氧池出口水样与煤泥制备出浆体的流变性最优。比较稀释倍数在 3.3~2.5 时的焦化废水与厌氧池出口水样的水质,两者非常接近。可知,与其他稀释倍数的焦化废水相比,稀释倍数在 3.3~

表 2 不同稀释倍数焦化废水与煤泥的成浆实验表

Tab. 2 Experiment of preparing SCWM with different dilution multiple of coking waste water

稀释倍数	浓度/%	粘度/(mPa·s)	沉淀情况	稳定性	析水率/%
10	65	1 200	软沉淀	B	7.5
	66	1 435	软沉淀	B	8.9
	67	1 770	少许硬沉淀	C	12.3
5	68	2 550	少许硬沉淀	D	16.4
	69	4 310	硬沉淀	D	25.1
	65	1 070	软沉淀	B	6.7
3.3	66	1 240	软沉淀	B	8.6
	67	1 840	少许硬沉淀	C	10.5
	68	2 678	少许硬沉淀	D	18.3
2.5	69	4 100	硬沉淀	D	22.1
	65	584	无沉淀	A	0
	66	600	无沉淀	A	0
2	67	800	无沉淀	A	0
	68	1 080	软沉淀	B	3.4
	69	1 486	软沉淀	B	5.3
1.7	65	634	无沉淀	A	5.9
	66	723	无沉淀	A	6.2
	67	946	软沉淀	B	6.9
1.4	68	1 278	软沉淀	B	7.3
	69	1 790	软沉淀	C	8.2
	65	621	软沉淀	B	6.7
1.4	66	768	软沉淀	B	7.1
	67	986	软沉淀	B	8.4
	68	1 367	软沉淀	B	9.6
1.4	69	2 620	少许沉淀	D	16.8
	65	751	软沉淀	B	5.3
	66	923	软沉淀	B	7.2
1.4	67	1 354	软沉淀	B	6.4
	68	1 897	少许硬沉淀	C	17.3
	69	3 032	硬沉淀	D	23.3
1.4	65	764	软沉淀	B	6.1
	66	1 035	软沉淀	B	7.2
	67	1 540	软沉淀	B	13.7
1.4	68	2 100	少许硬沉淀	C	21.4
	69	3 430	硬沉淀	D	26.1

2.5 的焦化废水制备的浆体之所以表现出优越的性能,是因为焦化废水中的酚类物质和氨氮起了重要的分散稳定作用。由于焦化废水的复杂性,酚类物质及氨氮对煤泥水煤浆性能的分散稳定作用机理还需进一步的研究。

2.2 不同稀释倍数焦化废水对浆体流变性的影响

通过实验表明,焦化废水浓度对煤泥水煤浆的粘度和稳定性有较大的影响,并且在焦化废水稀释倍数为 3.3~2.5 时,浆体出现了较好的稳定性;从流变性的角度考虑,在制浆浓度为 67% 的条件下,实验观察了不同稀释倍数焦化废水对浆体流变性的影响,如图 2 所示。

在焦化废水稀释倍数为 10 时,浆体粘度随剪切速率的增大而上升,趋于平缓,具有剪切变稠的趋势,在稀释倍数为 5 和 1.4 时,粘度出现了先降低后升高的现象,浆体不稳定;在稀释倍数为 3.3 和 2.5 时,煤泥水煤浆随着剪切速率的增加,粘度急剧下降,然后趋于平缓,具备明显的宾汉塑性体特征,具有常规水煤浆所要求的“剪切变稀”的特性。

实验表明,在焦化废水浓度稀释倍数在 3.3~2.5 时,煤泥水煤浆在流变性能上表现较优。

2.3 煤泥水煤浆流变性的影响因素

浆体的流变性直接关系着煤泥水煤浆的泵送、雾化及燃烧,对实际生产应用有重要的影响,为了进一步获得最佳制浆参数,利用稀释倍数为 3.3~2.5 的焦化废水制备煤泥水煤浆,分别讨论制浆浓度、添加剂用量以及温度对煤泥水煤浆流变性的影响。

1) 煤泥水煤浆浓度对浆体流变性的影响

在其他制浆条件不变的情况下,实验观察了不同制浆浓度与浆体流变性的关系,如图 3 所示。

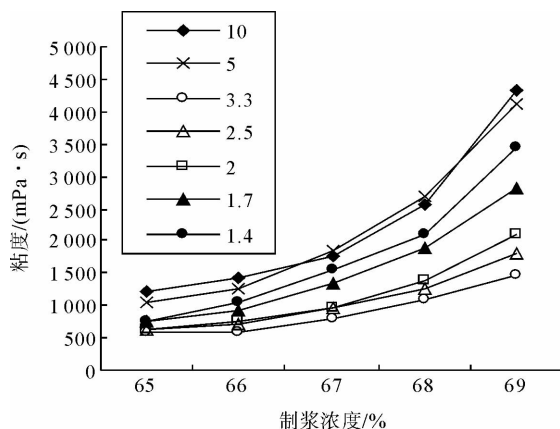


图 1 不同稀释倍数焦化废水与制浆浓度关系图

Fig. 1 The relationship between different dilution multiple of coking waste water and concentration of SCWM

表 3 不同条件下最高成浆浓度表

Tab. 3 The peak concentration in different conditions

稀释倍数	最大成浆浓度(质量分数)%
10.0	66
5.0	66
3.3	69
2.5	68
2.0	68
1.7	67
1.4	66

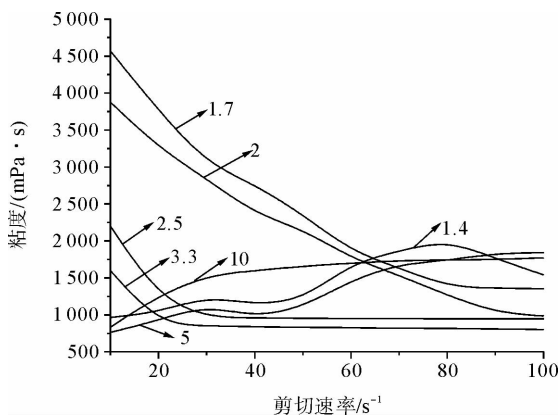


图 2 不同稀释倍数焦化废水对煤泥水煤浆流变性能的影响图

Fig. 2 The effect of different dilution multiple of coking waste water on the rheology-ability of SCWM

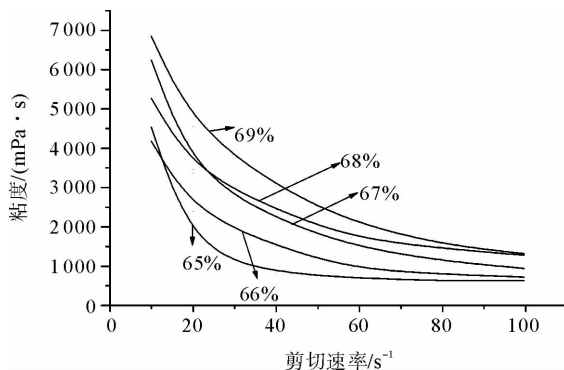


图 3 浓度对煤泥水煤浆流变性能的影响图

Fig. 3 The effect of concentration on the rheology-ability of SCWM

实验表明:随着制浆浓度的升高,浆体的流变性变差,在制浆浓度为 65% 时,煤泥水煤浆具有明显的“剪切变稀”的特性。主要原因是浓度升高,浆体间的孔隙率下降,颗粒更加靠近,颗粒流动不仅要克服流体与颗粒间产生的较大摩擦,而且要克服粒子间强烈的相互作用,从而导致流体阻力的增加。可见,合理控制制浆

浓度是保证浆体具有较好流变性的重要条件。

2) 添加剂用量对浆体流变性的影响

在其他制浆条件不变, 添加剂用量分别为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%, 1.2% (按干基煤计算) 的情况下, 得出了添加剂用量与浆体流变性的关系, 制浆浓度为 67%, 如图 4 所示。

添加剂的用量较少时, 水煤浆的粘度较大, 并且随着添加剂用量的增加粘度降低较快, 当达到一定用量时, 粘度随添加剂用量的变化趋于平缓, 但随着添加剂的继续增加, 粘度有上升的趋势。原因是添加剂加入后, 被吸附在煤颗粒表面, 使得煤颗粒表面由疏水性变为亲水性, 并带有负电荷, 增大了煤颗粒间的排斥力, 使得水煤浆的粘度降低; 当添加剂用量过高时, 添加剂在煤颗粒表面发生多层吸附, 煤粒间产生的阻力过大, 致使浆体粘度增大。可见, 无论从经济因素还是浆体的流变性来分析, 分散剂用量过多是不利的。本实验所用添加剂的最佳量为 0.6%。

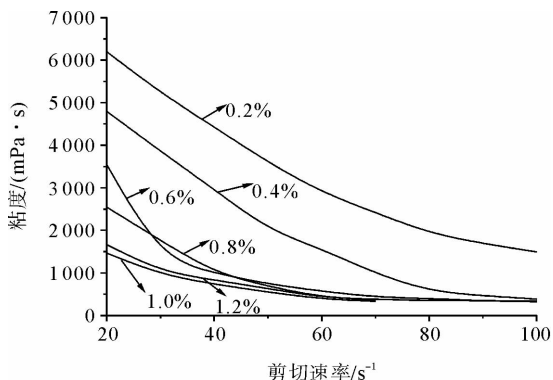


图 4 添加剂用量对浆体粘度的影响图

Fig. 4 The effect of additives dosage on the viscosity of SCWM

3) 温度对浆体流变性的影响

在其他制浆条件不变, 制浆浓度为 67% 的情况下, 测定了在不同温度下, 煤泥水煤浆粘度与剪切速率的关系, 如图 5 所示。

随着剪切速率的增加, 煤浆的粘度有下降的趋势, 表现出较好的抗剪切性能; 随着温度的提高, 浆体粘度下降, 然后趋向于平缓。主要原因是温度的升高, 使分子间的距离增大, 由于分子间的相互作用变弱, 煤粒在浆体中的布朗运动加快, 这样更容易打开煤粒之间的团聚结构, 使煤粒的分散更均匀, 因此粘度降低。其次是温度对添加剂溶解度产生影响, 低温时溶解度较小, 随着溶液温度的升高, 表面活性剂的溶解度增加, 活性增加, 有利于在煤表面吸附, 分散降粘作用增强。

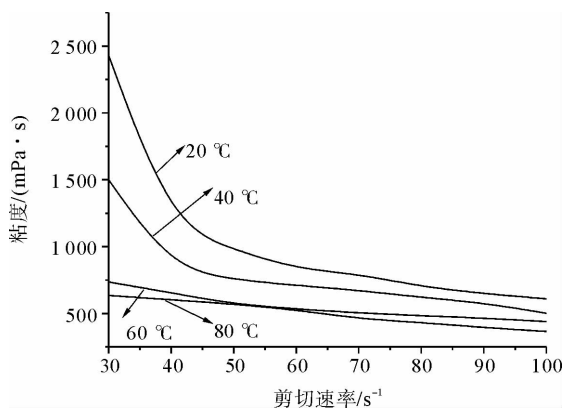


图 5 温度变化对煤泥浆体粘度的影响图

Fig. 5 The effect of temperature on the viscosity of SCWM

由此看来, 在制浆的过程中, 合理控制制浆温度, 也是使煤泥水煤浆表现出较好流变性的重要条件, 本实验的最佳制浆温度为 20~30 °C。

随着温度的变化, 浆体粘度也相应发生变化, 粘度的降低对水煤浆的燃烧应用有着重要的意义, 一是在低温条件下, 浆体的粘度较高, 稳定性好, 有利于浆体的储存, 但温度过低会造成浆体冻结, 严重影响浆体的稳定性和流变性; 二是在较高的温度下, 浆体的粘度下降, 有利于浆体的雾化, 提高水煤浆的燃烧效率, 有利于浆体的燃烧。因而, 合理的浆体温度, 还有益于浆体的储存和燃烧。

实验表明: 煤泥水煤浆的流变性随着制浆浓度的升高而变差, 且在添加剂用量为 0.6% (按干基煤计算), 制浆温度控制在 20~30 °C 时, 流变性能较好。

3 结论

1) 焦化废水浓度稀释倍数在 3.3~2.5 之间时, 制备出的煤泥水煤浆稳定性、流变性能较好, 并得出最高制浆浓度为 69%;

2)煤泥水煤浆的流变性随着制浆浓度的升高而变差,当添加剂用量为 0.6%(按干基煤计算),制浆温度控制在 20~30 ℃ 之间时,流变性能较好。

3)焦化废水制备煤泥水煤浆的技术,既解决了焦化废水对环境及人体危害的问题,又解决了焦化废水高成本处理的难题,具有重要的环保意义和较高经济价值。

参考文献:

- [1]任源,韦朝海,吴超飞,等.焦化废水水质组成及其环境学与微生物学特性分析[J].环境科学学报,2007,27(7):1094-1100.
REN Yuan,WEI Chaohai,WU Chaofei, et al. Environmental and biological characteristics of coking waste water[J]. Acta Scientiae Circum Stantiae,2007,27(7):1094-1100.
- [2]解宏端,马溪平.生物强化技术提高焦化废水处理效果的研究[J].中国给水排水,2007,23(15):90-93.
XIE Hongduan,MA Xiping. Improvement of coking plant wastewater treatment effect by bioaugm entation technology[J]. China Water & Waste Water,2007,23(15):90-93.
- [3]肖文胜.厌氧/缺氧/两级好氧生物滤池处理焦化废水研究[J].中国给水排水,2006,22(11):93-96.
XIAO Wensheng. Study on coke plant wastewater treatment using anaerobic/anoxic/two-stage aerobic biological filters[J]. China Water & Waste Water,2006,22(11):93-96.
- [4]胡九如,姚亮,蔡建安,等.膜生物反应器去除焦化废水中氨氮的试验研究[J].中国给水排水,2006,22(21):71-73.
HU Jiuru,YAO Liang,CAI Jianan, et al. Research on removal of ammonia nitrogen from coking waste water by MBR[J]. China Water & Waste Water,2006,22(21):71-73.
- [5]李莉.焦化废水中致癌污染物 BaP 的分布及减排控制[J].山西化工,2008,28(6):70-72.
LI Li. Distributing and controlling of carcinogen bap in the coking waste water[J]. Shanxi Chemical Industry,2008,28(6):70-72.
- [6]张砚琴.焦化废水的危害度评价[J].北方环境,2005,30(1):90-92.
ZHANG Yanqin. Endangered degree assessing of coke-plant waste water[J]. North Environment,2005,30(1):90-92.
- [7]木沙江,朱书全.焦化废水制备水煤浆的技术研究[J].中国煤炭,2006,32(2):57-58.
MU Shajiang,ZHU Shuquan. Technical research of preparing coal water slurry with coking waste water[J]. China Coal, 2006,32(2):57-58.
- [8]周国江,王彦彪.焦化废水制备的煤泥水煤浆的成浆性[J].黑龙江科技学院学报,2010,20(1):18-22.
ZHOU Guojiang,WANG Yanbiao. Slurryability of coalslime water slurry with coking waste water[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology,2010,20(1):18-22.

(上接第 79 页)

- [37]CROSBY G A,WHAN R E,ALIRE R M. Intramolecular energy transfer in rareearth chelates:Role of the triplet state[J]. Journal of Chemical Physics,1961,34(3):743-748.
- [38]TANAKA M,YAMAGUCHI G,SHIOKAWA,J, et al. Mechanism and rate of the intramolecular energy transfer in rare earth chelates[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan,1970,43(2):549-550.
- [39]BUONO-CORE G E,LI H,MAECINIAC B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution[J]. Coordination Chemistry Reviews,1990,99:55-87.
- [40]MARCOS K. Energy Migration in lanthanide chelates[J]. Journal of Chemical Physics,1969,51(6):2370-2381.
- [41]徐光宪.稀土[M].2版.北京:冶金工业出版社,1995.
- [42]张文想,苏一凡,王艳芳.农用棚膜转光母粒的研制及应用[J].石化技术,2001,8(2):89-93.
ZHANG Wenxiang,SU Yifan,WANG Yianfang. Development and application of light conversion master batch used in agricultural film[J]. Petrochemical Industry Technology,2001,8(2):89-93.
- [43]王冬梅,钱振洁,周俐军,等.含稀土铕配合物的 PVP 薄膜的制备及发光性质[J].山东科技大学学报:自然科学版,2009,28(3):66-70.
WANG Dongmei,QIAN Zhenjie,ZHOU Lijun, et al. Study on preparation of PVP film with rare earth europium complex and its luminescent properties[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science,2009,28(3):66-70.