

引文格式:张华,樊盼盼,常程,等. 煤气化细渣选择性絮凝浮选研究[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(3): 541-551.

ZHANG Hua, FAN Panpan, CHANG Cheng, et al. Selective flocculation flotation of coal gasification fine slag[J].

Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3): 541-551.

煤气化细渣选择性絮凝浮选研究

张 华^{1,2}, 樊盼盼^{1,2}, 常 程^{1,2}, 董连平³, 樊民强³, 鲍卫仁^{1,2},
常丽萍^{1,2}, 王建成⁴

(1. 太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原; 2. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原; 3. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原; 4. 太原理工大学 环境与生态学院, 山西 太原)

摘 要:【目的】在浮选过程中, 由于气化细渣中无机矿物和煤气化后残余的碳颗粒相互黏连且气化细渣细粒级颗粒粒径过小, 存在微细粒混凝、水分夹带等问题, 本文采用硅酸钠为气化细渣提供稳定的分散环境, 探究聚合二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)对灰质和残炭的选择性絮凝作用。【方法】借助浊度仪、激光粒度仪和电泳仪等表征手段和分子动力学模拟揭露PDADMAC对煤气化细渣选择性絮凝机理。【结果】结果表明: 硅酸钠 $2\text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$, PDADMAC $40\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 时, 絮凝浮选效果最佳, 精矿产率 31.30% 、精矿灰分 44.27% 、尾矿灰分 93.35% 、选择性系数 34.30% 。相比于常规浮选, 精矿灰分降低 8.16% , 选择性系数提高 7.1% 。硅酸钠为溶液提供负电环境, 残炭和灰质颗粒充分分散, PDADMAC 通过配位作用与残炭颗粒形成铵盐, 选择性吸附于残炭颗粒上, 减小残炭上氢键的含量, 增大残炭的疏水性。PDADMAC 提高灰质之间的静电斥力, 抑制灰质的絮凝。【结论】选择性絮凝浮选为气化细渣微细粒级精细浮选提供一条可行的技术思路。

关键词: 煤气化细渣; 选择性絮凝; 硅酸钠; 聚合二甲基二烯丙基氯化铵

中图分类号: TQ536.4 **文献标识码:** A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20250627

文章编号: 1007-9432(2026)03-0541-11

Selective Flocculation Flotation of Coal Gasification Fine Slag

ZHANG Hua^{1,2}, FAN Panpan^{1,2}, CHANG Cheng^{1,2}, DONG Lianping³, FAN Minqiang³,
BAO Weiren^{1,2}, CHANG Liping^{1,2}, WANG Jiancheng⁴

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China;
2. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 3. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China;
4. College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: 【Purposes】 During the flotation process, the fine gasification slag particles exhibit challenges such as micro-fine particle coagulation and moisture entrainment since the interlocking of inorganic minerals and residual carbon particles from coal gasification, coupled with the excessively small particle size of the fine-grade gasification slag. 【Methods】 In this study, sodium silicate was employed to establish a stable dispersion environment and the selective flocculation effects of polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) on ash and residual carbon were investigated. Through

收稿日期: 2025-10-31; 修回日期: 2026-01-12

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX2025D020); 山西省基础研究计划面上项目(202503021211041); 国家自然科学基金联合基金项目(U23A20131); 国家重点研发计划课题(2023YFB03501)

第一作者: 张华, 硕士研究生, (E-mail) 17388693034@163.com

通信作者: 樊盼盼, 博士, 讲师, 主要从事固废资源化利用研究, (E-mail) fpp0313@126.com

characterization techniques such as turbidimetry, laser particle size analysis, and electrophoresis, combined with molecular dynamics simulations, the mechanism of PDADMAC-induced selective flocculation in coal gasification fine slag was elucidated. **【Results】**The results indicate that the optimal flocculation-flotation performance is achieved with sodium silicate dosage of $2 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ and PDADMAC dosage of $40 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, obtaining a concentrate with 31.30% yield and 44.27% ash content, a tailing ash content of 93.35%, and a selectivity coefficient of 34.30. Compared with conventional flotation, by adopting the proposed method, the ash content of the concentrate is reduced by 8.16%, while the selectivity coefficient is increased by 7.1%. Sodium silicate provides a negatively charged environment, promoting sufficient dispersion of residual carbon and ash particles. PDADMAC forms ammonium salts with residual carbon particles via coordination, selectively adsorbed onto the carbon surfaces, thereby reducing hydrogen bonding and enhancing their hydrophobicity. Concurrently, PDADMAC increases electrostatic repulsion among ash particles, suppressing their flocculation. **【Conclusions】**Selective flocculation-flotation offers a feasible approach for the efficient beneficiation of fine particles in gasification fine slag.

Keywords: coal gasification fine slag; selective flocculation; sodium silicate; polydiallyldimethylammonium chloride

煤气化渣是煤气化过程中产生的大宗废弃物,我国煤气化渣年排放量已然高达 6 000 万吨^[1]。受制于成本和技术问题,目前针对气化渣并没有大规模的消纳途径,大多进行填埋和堆积处理,不仅占据大量的土地资源,还会造成严重的环境污染。国务院办公厅于 2024 年 2 月 6 日发表的《关于加快构建废弃物循环利用体系的意见》指出,构建废弃物循环体系是实施全面节约战略、保障国家资源安全妥善推进碳达峰碳中和、加快绿色转型的重要举措。

煤气化渣炭-灰分离是实现气化渣大规模消纳的前提。现如今煤气化渣炭-灰分离方法主要有重力分选、泡沫浮选法等^[2]。重力分选是利用残炭和矿物质的密度差异进行分选,但对较细粒度级的分选效果较差^[3]。浮选是微细粒矿物常用的分选方法。高温气化反应后的残炭表面仍残留疏水官能团,与亲水矿物存在润湿性差异,是气化细渣实现浮选分离的理论依据。然而,气化细渣中灰质颗粒的粒度过小,在浮选过程中会与残炭发生混凝或者通过水流、机械夹带等作用进入精矿中导致精矿灰分升高^[4]。樊晓婷等人^[5]进行煤气化渣浮选实验,随着煤油用量的增大,可燃体回收率增大,不可燃体回收率也增大。碳组分进入精矿的同时无机矿物也进入精矿中,常规的浮选并不能对气化细渣进行有效分选。

WEBER 等^[6-7]推导出碰撞概率 P_c 的表达式:

$$P_c = \frac{3}{2} \left[1 + \frac{\left(\frac{3}{16} Re^{0.72} \right)}{1 + 0.249 Re^{0.56}} \right] \left(\frac{D_p}{D_b} \right)^2. \quad (1)$$

式中: D_p 为颗粒的粒径, D_b 为气泡的直径。

发现颗粒与气泡的碰撞概率与颗粒的粒径成正比,与气泡的粒径成反比。因此,理论上可通过增大气化细渣残炭粒径提高其与气泡的碰撞概率强化浮选。

选择性絮凝是利用絮凝剂对有用矿物和脉石矿物絮凝差异化,将有用矿物和脉石矿物通过常规方法分离的过程。在众多学者建立的水分夹带模型中粒度是决定脉石矿物回收率的重要因素^[8-10]。GAO 等^[11]发现聚环氧乙烷(PEO)可以同时絮凝气化细渣中的残炭颗粒和灰颗粒,PEO 对灰颗粒的絮凝作用远强于残炭颗粒。灰颗粒将被选择性絮凝,减少水分夹带、机械夹带的影响,实现气化细渣炭-灰高精度分离。絮凝剂对目标颗粒吸附能力体现在吸附量和吸附强度两个方面。吸附量在选择性絮凝中起到决定性作用,吸附强度决定絮团的物理性质(如粒径、强度和形状等)。赵江涛等人^[12]通过研究阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)对石英、高岭石和煤的沉降效果,发现高岭石和煤中的有机质会与 APAM 发生氢键作用,絮团的粒径增大,随着 APAM 的增加,煤絮团的平均弦长增大 $2 \mu\text{m}$,高岭石絮团的平均弦长增大 $71 \mu\text{m}$,而对石英无影响。WANG 等^[13]发现低剂量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)

会优先吸附于石英和高岭石表面,降低石英和高岭石的 Zeta 电位,降低颗粒之间的双电子层斥力,颗粒间范德华力占主导地位,诱导石英和高岭石的团聚,而低剂量 PVP 对煤基本无影响。

国内对于煤炭的选择性絮凝多以六偏磷酸钠 (SHMP) 为分散剂,聚丙烯酰胺(PAM)作为絮凝剂使得煤炭发生絮凝。SHI 等^[14]通过添加 SHMP 和 PAM,SHMP 会与灰颗粒发生化学吸附,在灰颗粒表面形成一层亲水层,抑制 PAM 与灰颗粒的吸附,而 SHMP 对残炭颗粒无影响,达到灰颗粒分散、残炭颗粒絮凝的效果。相较于传统浮选,可燃体回收率可提升 10%。但此种方法只能提高精矿产率,脉石矿物对精矿的污染无法避免。其根本原因在于传统聚丙烯酰胺对颗粒的絮凝机理并非单一的,对与煤炭和灰质选择性较弱且难以定性。

从官能团角度出发筛选出高选择性的絮凝剂。煤气化渣在经历了煤气化过程后,煤炭表面的脂肪烃、芳烃等大部分官能团会被分解形成醛、醚和醇羟基等含氧官能团^[15-17],残炭表面的含氧官能团会在水分子提供亲水位点^[18-21],与水分子反应形成氢键,使气化渣的疏水性降低。还可利用絮凝剂分子与残炭含氧基团反应形成化学键,结合在一起形成颗粒絮团,并且降低残炭表面亲水官能团的含量,增大残炭颗粒的疏水性。聚合二甲基二烯丙基氯化铵 (PDADMAC) 作为阳离子絮凝剂会与带负电的溶液发生静电中和形成絮团^[22]。YAN 等^[23]使用 PDADMAC 脱除煤泥水中的蒙脱石,与传统的聚丙烯酰胺相比,PDADMAC 能以更低的剂量实现高效脱泥。

综上所述,从化学键形成的角度考虑,PDADMAC 理论上能作为气化细渣浮选的絮凝剂。结合前期探索实验,本研究选用硅酸钠作为分散剂、PDADMAC 作为絮凝剂,开展煤气化细渣的选择性絮凝浮选研究,并通过表征实验和分子动力学模拟,分别从宏观和微观层面探究絮凝剂对残炭颗粒

和灰质颗粒的相互作用机理。

1 试验样品与试剂

1.1 样品的制备与性质分析

试验所采用的煤气化细渣采自山西省晋城华昱煤化工责任有限公司。以重选后的超低灰分的精炭和高灰分灰质(以下分别称为残炭和灰质)细磨后作为理论分析样品。

图 1 为残炭、灰质和气化细渣的激光粒度测试结果,气化细渣的粒径分布较广, D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别为 2.56 μm 、13.6 μm 和 80.2 μm ,灰质粒径 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别为 3.97 μm 、12.9 μm 和 36.1 μm ,残炭粒径 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别为 5.50 μm 、14.5 μm 和 36.8 μm 。残炭和灰质粒径较为接近,均小于气化细渣粒径,从粒度上可作为气化细渣中细粒级颗粒理论测试和分析的样品。

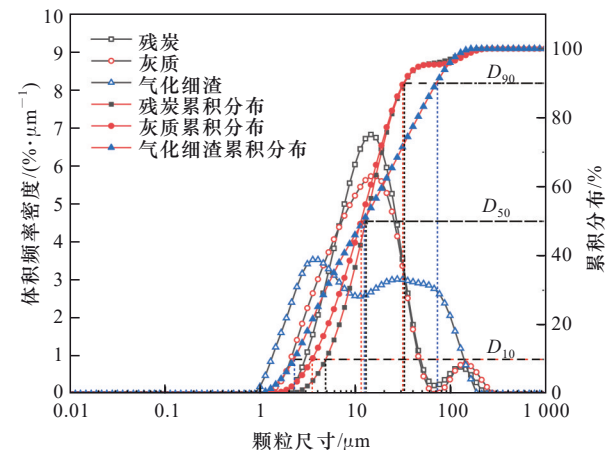


图 1 样品的激光粒度图
Fig.1 Laser particle sizes of samples

对气化细渣、残炭和灰质进行工业分析和元素分析,结果见表 1。残炭固定碳含量 87.75%,气化细渣固定碳含量 18.27%,残炭灰分 8.75%,灰质烧失量极低,二者可用于模拟气化细渣选择性絮凝过程中碳组分和无机矿物质的絮团粒度变化。

表 1 样品的工业分析及元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analyses of samples

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	$w(\text{M}_{\text{ad}})$	$w(\text{A}_{\text{ad}})$	$w(\text{V}_{\text{ad}})$	$w(\text{FC}_{\text{ad}})$	$w(\text{C}_{\text{ad}})$	$w(\text{H}_{\text{ad}})$	$w(\text{N}_{\text{ad}})$	$w(\text{O}_{\text{ad}})$	$w(\text{S}_{\text{t,ad}})$
气化细渣	0.19	78.58	2.96	18.27	20.29	0.46	0.11	0.03	0.52
残炭	0.16	8.75	3.34	87.75	89.72	0.25	0.42	0.10	0.76
灰质	0.12	100.00	0	0	1.66	0.08	0.04	0.44	0.62

注:ad 表示空气干燥基

使用 X 射线衍射仪(XRD)对气化渣进行检测结果如图 2 所示,衍射图呈现宽衍散布,石英峰特征最为明显,20°~30°形成“馒头”状的包峰^[24],结合表

2 气化细渣的 X 射线荧光光谱仪(XRF)结果,气化细渣主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 等。此处的宽峰为无定型的硅铝酸盐^[25]。

表 2 样品的 XRF 结果
Table 2 XRF results of samples

样品	w/%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	烧失量
气化细渣	39.81	23.15	6.41	5.18	1.43	1.09	0.91	0.59	21.42
残炭	3.48	2.03	0.56	0.45	0.12	0.10	0.08	0.05	91.25
灰质	40.33	28.75	12.54	10.01	0.85	1.01	0.75	0.84	0.00

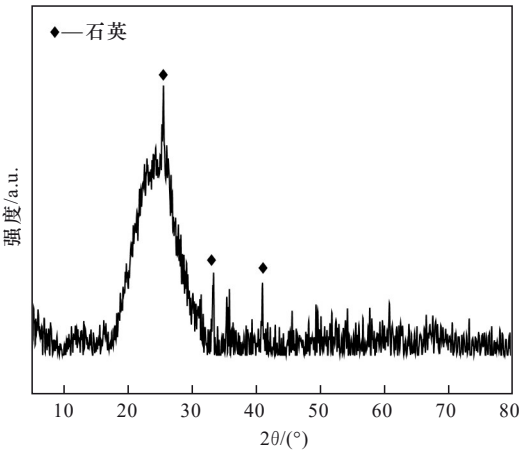


图 2 样品 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of sample

1.2 研究方法

1.2.1 絮凝浮选试验方法

气化细渣浮选试验采用 1 L 的 XFD 浮选机,浮选流程如图 3 所示,矿浆浓度为 50 g·L⁻¹,充气量为 0.25 m³·L⁻¹,叶轮转速为 2 000 r·min⁻¹,润湿 1 min 后加入分散剂分散 1 min,加入絮凝剂 2 min,加入捕收剂调浆 3 min,加入起泡剂作用 10 s 后开启充气,刮泡 3 min。将浮选得到的精矿和尾矿过滤后在烘箱中 85 ℃烘干后称重并对其灰分进行化验。计算精矿产率、尾矿产率、精矿灰分、尾矿灰分、可燃体回收率、不可燃体回收率、选择性系数,对浮选性能进行评价,计算公式如下:

$$\eta = \frac{\gamma_i(100 - A_i)}{(100 - A_r)} \tag{2}$$

$$\xi = \frac{\gamma_i A_i}{A_r} \tag{3}$$

$$K = \eta \times \frac{A_r - A_i}{A_r} \tag{4}$$

式中: A_i 为精矿灰分; A_r 为浮选气化渣灰分; γ_i 为精矿产率; η 为可燃体回收率; ξ 为不可燃体回收率; K 为选择性系数。

1.2.2 分析及表征方法

沉降试验。探索不同 PDADMAC 浓度对残炭和灰质沉降的影响规律,分别称取 5 g 残炭和灰质,加入 100 mL 去离子水配成悬浊液,置于磁力搅拌器上

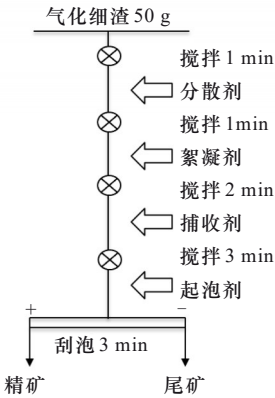


图 3 絮凝浮选流程图
Fig.3 Floculation flotation diagram

600 r·min⁻¹搅拌 5 min,然后将悬浊液移至 100 mL 沉降管,加入絮凝剂反复倒置 5 次后放在稳定台面上进行沉降试验。计时并记录澄清液面下降距离。悬浊液沉降 3 h 后用移液枪取 15 mL 上清液,采用 WZS-186 浊度仪对悬浊液进行浊度测试。

粒度组成分布。使用 Malvern Mastersizer 3000 型激光粒度仪采用 SOP 测试程序测试不同 PDADMAC 用量作用下残炭、灰质粒度组成的变化。

Zeta 电位分析。利用 JS94 型微电泳仪,测试不同 PDADMAC 用量作用前后的残炭和灰质的 Zeta 电位变化。取适量的残炭和灰质加入到 100 mL 去离子水中,置于磁力搅拌器上 600 r·min⁻¹搅拌 30 min,静置 5 min 后取上层清液测试 Zeta 电位。

接触角分析。使用 DSA100 型接触角测试仪,测试样品在不同药剂作用前后的润湿性。将样品在烘箱中以恒温 80 ℃烘干,取 0.2 g 样品用压片机在 30 MPa 下压片 2 min。将压好的片置于接触角测试仪上,滴入去离子水测量其形成的接触角。

傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析。使用德国 BRUKER 公司的 INVENIO-R 型红外光谱仪对样品进行分析。将测试样品和 KBr 在烘箱中以 80 ℃烘干,将样品与 KBr 按质量比 1:200 混合磨匀压片。在 400~4 000 cm⁻¹波数范围内进行扫描,分辨率为 4 cm⁻¹。

MS 模拟。使用 Masterials Studio 软件进行分子动力学模拟。残炭模型参照 SHI 等^[14]提出的分子结

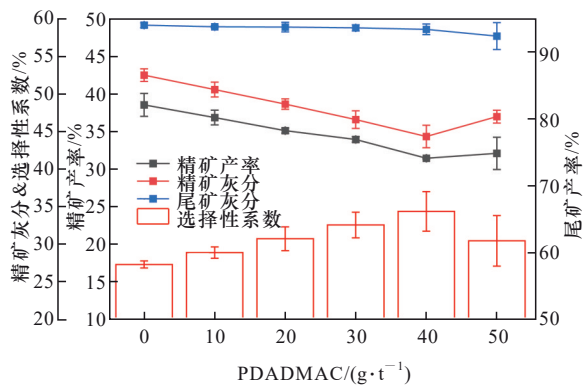
构,构建水-PDADMAC-残炭模型。主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaO ,构建水-PDADMAC- α - SiO_2 (100)、水-PDADMAC-Al/ SiO_2 (100)、水-PDADMAC-Fe/ SiO_2 (100)和水-PDADMAC-Ca/ SiO_2 (100)模型。

2 试验结果与分析

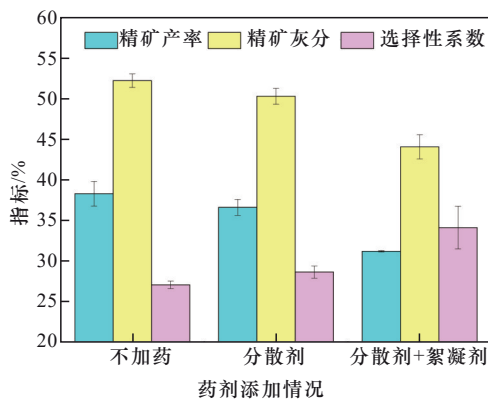
2.1 选择性絮凝浮选试验结果

图 4(a)为 PDADMAC 对精矿产率、精矿灰分、尾矿灰分和选择性系数的影响,随着 PDADMAC 浓度的增加,精矿产率和精矿灰分呈现先减小后增大的趋势,尾矿灰分基本保持不变。选择性系数呈现先增大后减小的趋势。随着 PDADMAC 的添加,选择性系数由 27.23% 增加到 34.31%。

从图 4(b)的选择性系数上来看常规浮选<分散剂<分散剂+絮凝剂,相比于常规浮选精矿灰分降低 8.16%,选择性系数提高 7.10%。残炭与 PDADMAC 可能发生了静电吸附,使得残炭絮凝成更大的颗粒,提高了残炭颗粒与捕收剂的碰撞概率,提高浮选速率。絮凝剂与灰质在分散剂的抑制下相互排斥,呈现分散状态。



(a)PDADMAC 浓度对各指标的影响



(b)药剂添加情况对各指标的影响

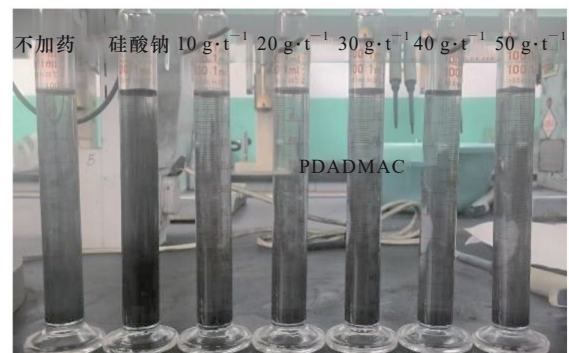
图 4 PDADMAC 选择性絮凝浮选试验结果

Fig. 4 Selective flocculation flotation test results

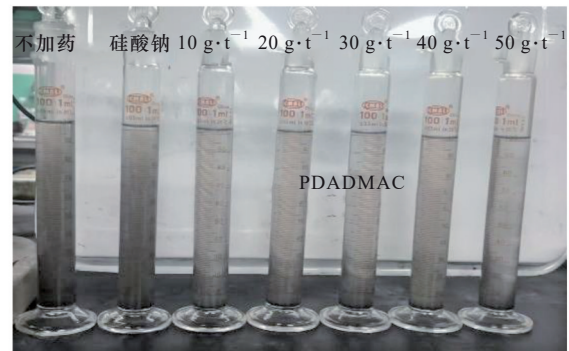
2.2 沉降试验结果

为探究气化细渣中碳和无机矿物在气化细渣悬浊液中的变化,研究不同药剂制度下沉降管中残炭和灰质的变化。由于残炭颗粒和灰质颗粒的粒径过于细小,无法通过肉眼观测澄清液面的变化,因此将残炭和灰质悬浊液静置 3 h,观察沉降管内悬浊液的状态。

图 5(a)为不同药剂剂量下残炭悬浊液沉降 3 h 后的结果图,可看出分散剂对残炭颗粒的分散作用明显。随着 PDADMAC 用量的增大,残炭悬浊液愈发清澈,PDADMAC 可吸附于残炭上形成质量更大、体积更大的残炭絮团。而在图 5(b)中加入分散剂的沉降管同样分层效果最弱,加入 PDADMAC 后沉降管内分层效果明显强于未加药剂和加了分散剂这两组,加了 $40\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ PDADMAC 的沉降管上清液颜色比其他絮凝剂用量的更灰,此用量下的 PDADMAC 对灰质的絮凝作用开始变弱。灰质颗粒开始重新分散,PDADMAC 为 $40\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 时,絮凝剂对残炭和灰质的选择性最佳,PDADMAC 可增大残炭粒径,降低灰质粒径。



(a)药剂对残炭的沉降效果



(b)药剂对灰质的沉降效果

图 5 不同药剂制度下残炭和灰质悬浊液沉降 3 h 后结果

Fig. 5 Suspended sedimentations of carbon residue and ash under different reagent systems for 3 h

使用浊度仪吸取 15 mL 上清液,测试上清液浊度。图 6 表明,随着 PDADMAC 浓度的增大,残炭

上清液的浊度逐渐减小,残炭的浊度由 41.3 NTU 降低至 37.8 NTU。50 g/t 时残炭的浊度最小。在 10 g·t⁻¹PDADMAC 时灰质的上清液浊度为 26.2 NTU,随着 PDADMAC 浓度的增大,灰质的上清液浊度逐渐增大,在 40 g·t⁻¹时灰质的上清液浊度达到 67.1 NTU,而后下降至 40.5 NTU,PDADMAC 40 g·t⁻¹时的残炭上清液和灰质上清液浊度差最大。

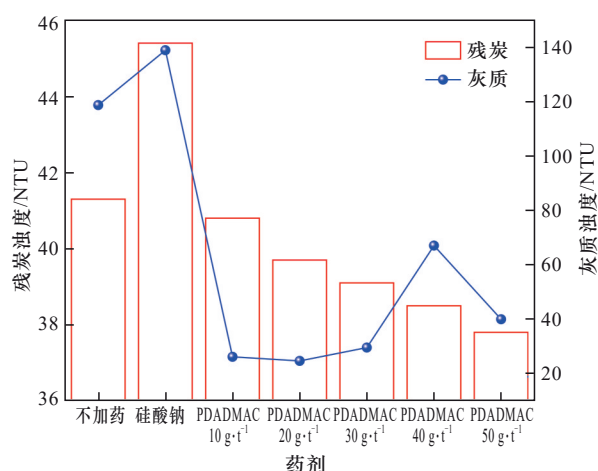


图 6 不同药剂制度下残炭和灰质的浊度

Fig.6 Turbidity changes of residual carbon and ash in different reagent systems

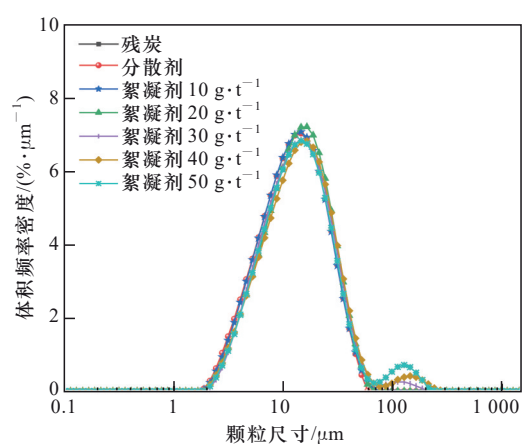
分散剂硅酸钠和 40 g·t⁻¹PDADMAC 的联合作用对残炭和灰质的絮凝具有良好的选择性。这也与浮选实验的结果相对应。

2.3 矿物粒度分布变化

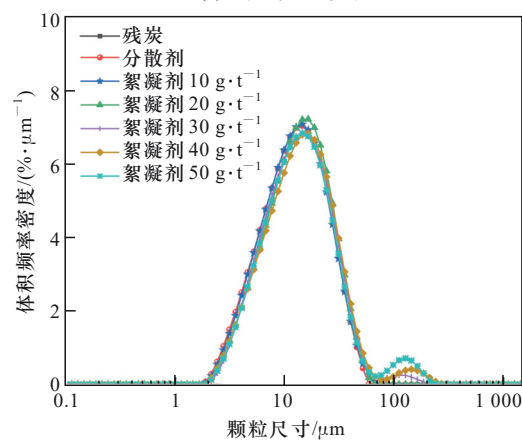
使用激光粒度仪对分散剂硅酸钠和絮凝剂 PDADMAC 作用下,残炭和灰质的粒径分布进行分析,如图 7(a)所示。随着硅酸钠的添加,残炭中大于 100 μm 的峰减小,而后加入 PDADMAC,大于 100 μm 的峰重新出现了。图 7(b)所示,随着硅酸钠的加入,灰质颗粒中大于 100 μm 的峰减小,并随着 PDADMAC 的加入,大于 100 μm 的峰仍然继续减小。

在硅酸钠 2 kg·t⁻¹时残炭 D_{90} 降低 6.5 μm,灰质 D_{90} 降低 4.4 μm。随着 PDADMAC 剂量的增大,残炭颗粒的 D_{90} 逐渐增大。灰质颗粒的 D_{90} 逐渐减小,PDADMAC 为 40 g·t⁻¹ 达到最小值,随后增大。残炭 D_{90} 由 30.3 μm 增大至 36.4 μm,灰质 D_{90} 由 30.7 μm 降低至 27.9 μm。

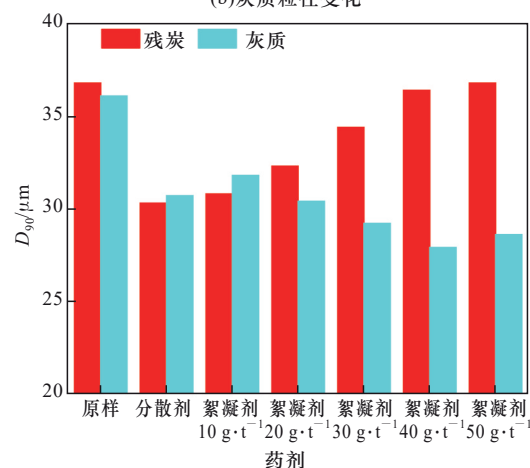
残炭和灰质在硅酸钠 2 kg·t⁻¹ 和 40 g·t⁻¹ PDADMAC 联合作用下能减小灰质的粒径,增大残炭的粒径,增大残炭颗粒与捕收剂的碰撞概率,残炭颗粒和灰质有效分离。



(a)残炭的粒径变化



(b)灰质粒径变化



(c)颗粒的累积分布粒径 D_{90} 变化

图 7 颗粒的粒径分布

Fig.7 Particle size distributions

2.4 Zeta 电位分析

在 pH 为 7 的溶液环境下,分别对不同 PDADMAC 药剂用量下残炭和灰质颗粒的 Zeta 电位进行分析。图 8 为不同 PDADMAC 用量下残炭和灰质颗粒的 Zeta 电位变化趋势。硅酸钠为浮选槽内提供一个稳定的负电环境,系统呈现稳定的分散状态。随着 PDADMAC 用量的增加,残炭的电位呈现增大的趋势,灰质的电位呈现先增大后减小再增

大的趋势。在PDADMAC用量为 $40 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 时,残炭和灰质的电位差达到最大值 14.33 mV 。

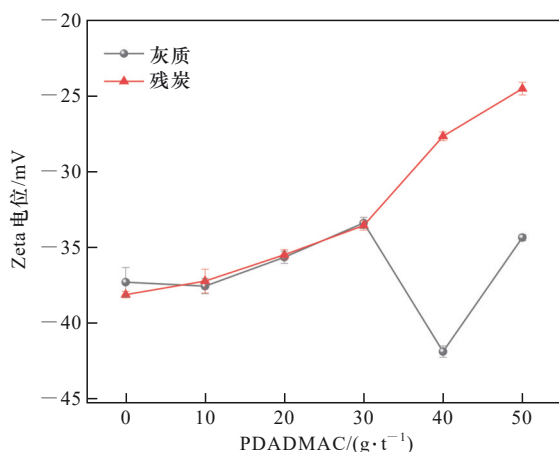


图8 不同PDADMAC浓度下残炭和灰质颗粒的Zeta电位
Fig.8 Zeta potential changes of carbon residue and gray matter particles at different doses of PDADMAC

2.5 亲疏水性分析

为探究分散剂硅酸钠和絮凝剂PDADMAC作用下气化细渣中残炭表面的润湿性变化,表征不同药剂添加下接触角的差异,取 0.2 g 残炭,使用压片机制成薄片,经接触角测试仪测试后如图9所示。添加硅酸钠后,接触角显著下降,接触角降低了 5.5° 。硅酸钠在气化渣表面形成一层亲水膜,提高了气化渣的润湿性,对气化渣具有良好的分散作用。

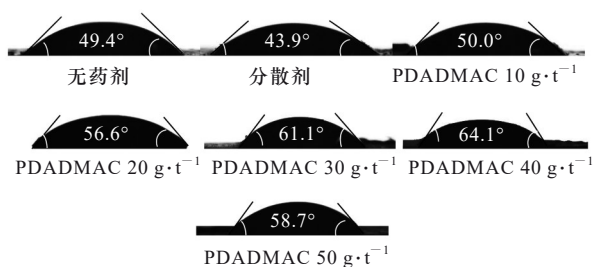


图9 不同药剂制度下残炭的接触角分析
Fig.9 Contact angle analyses of gasification fine slag in different reagent systems

随着PDADMAC剂量的增大,残炭的接触角增大,PDADMAC添加 $40 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 时残炭的接触角最大,残炭的接触角增大 20.2° 。综上所述,在选择性絮凝浮选过程中,硅酸钠的添加降低气化细渣中残炭的疏水性,降低气化细渣中残炭和灰质的混杂现象,随后加入适量的PDADMAC增大残炭的疏水性,使得残炭与煤油碰撞概率提高强化浮选,得到低灰的精矿和高灰的尾矿。

2.6 FT-IR光谱分析

PDADMAC作用前后的红外吸收光谱如图10

所示,残炭的特征峰在 2921 cm^{-1} 、 1633 cm^{-1} 、 1383 cm^{-1} 、 1116 cm^{-1} 处有明显特征峰, 2921 cm^{-1} 对应的基团为C—H的伸缩振动峰, 1383 cm^{-1} 的伴随峰也验证了甲基的存在。 $1700 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰属于芳香环的伸缩振动, 1116 cm^{-1} 处的峰归属于C—O伸缩振动峰。在添加分散剂和 $40 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 的PDADMAC后, C—O伸缩振动峰强度降低,残炭表面的含氧官能团数量减少,同时 3418 cm^{-1} 出现峰对应着N—H基团的伸缩振动峰。残炭表面吸附上了PDADMAC。PDADMAC上的铵根与残炭上的含氧官能团发生配位作用形成稳定的铵盐,吸附于残炭上,同时减少残炭上的含氧官能团数量,增大残炭的疏水性。

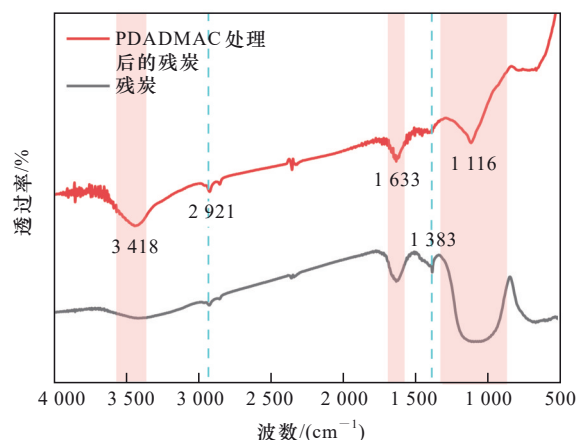


图10 样品的FT-IR图谱
Fig.10 FT-IR spectra of samples

2.7 MS模拟结果分析

模型的构建和计算均是在Material Studio软件上进行的。气化细渣中残炭结构复杂,SHI等^[14]通过多种表征手段建立气化细渣残炭模型,包含醛、醚和醇羟基等含氧官能团,模拟的结构红外光谱与试验结构相似度较高,本文采用此模型来研究气化细渣中残炭与絮凝剂的吸附机理。图11(a)为SHI等构建的气化细渣中的残炭分子模型^[14]。

根据图2和表2煤气化细渣的XRD和XRF可知,煤气化细渣灰质中含有大量的结晶矿物质石英,用CASTP模块对石英进行几何优化,切出 $\alpha\text{-SiO}_2(100)$ 面构建超晶胞,并对 $\alpha\text{-SiO}_2(100)$ 面进行羟基化处理,用 $\alpha\text{-SiO}_2(100)$ 代替灰质中的石英,图11(b)为 $\alpha\text{-SiO}_2(100)$ 模型。气化渣灰质中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaO 占比分别为39.81%、23.15%、6.41%和5.18%。用Al、Fe、Ca分别替换 SiO_2 表面的Si原子构建Al/ $\text{SiO}_2(100)$ 、Fe/ $\text{SiO}_2(100)$ 、Ca/ $\text{SiO}_2(100)$ ^[26-27]代替灰质中的硅铝矿物、硅铁矿物和

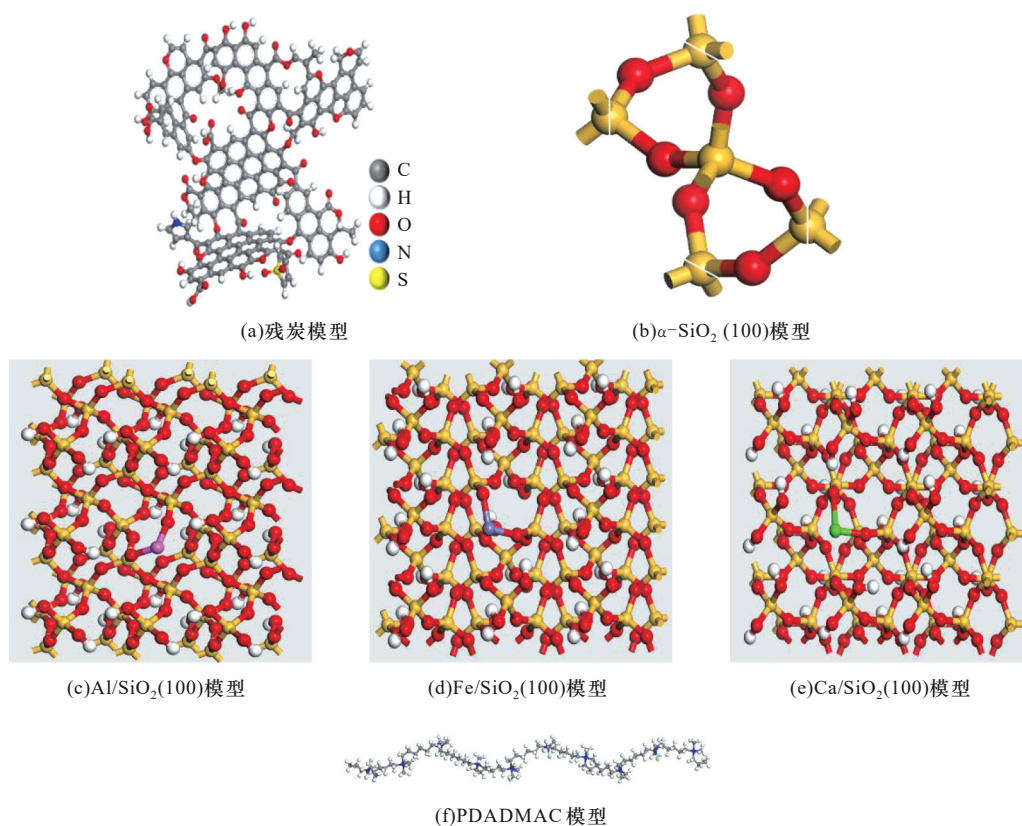


图 11 分子结构

Fig. 11 Molecular structures

硅钙矿物,如图 11(c-e)所示。

为了避免离子度对药剂与颗粒吸附的影响,每条 PDADMAC 分子链的聚合度设置为 10,图 11(f)为 PDADMAC 分子模型。

为了深入了解 PDADMAC 与矿物表面的微观吸附机理,本文采用 Forcite 模块,Compass II 力场,研究水溶液中的 PDADMAC 对残炭、 α -SiO₂(100)、Al/SiO₂(100)、Fe/SiO₂(100)和 Ca/SiO₂(100)的吸附形貌和吸附能。将 6 条聚合度为 10 的 PDADMAC 分子链与水分子模型通过 Amorphous Cell 模块构建絮凝剂溶液模型。建立图 12(a)所示的水-PDADMAC-残炭模型尺寸 65 Å×65 Å×120 Å,真空度为 30 Å 的真空层。同样建立水、PDADMAC 和灰质中各组分的吸附模型。选用 Compass II 力场,采用 Geometry Optimization 中的 Smart 方法迭代 20 000 次,对各体系进行结构优化至收敛。再利用 Dynamics 程序进行动力学模拟,设置参数为:298 K 定容恒温系综,Nosé 恒温器控制温度,采用 Ewald 方法(精确度为 0.004 184 kJ/mol)计算长程静电相互作用,Atom based 方法计算范德华相互作用。各体系在 450 ps 后达到平衡,基于模拟输出结果进行分析。

2.7.1 吸附形貌

图 12(f)为水-PDADMAC-残炭模型稳定后的情况,PDADMAC 与残炭吸附达到平衡时,PDADMAC 紧密地吸附在残炭表面。从水、PDADMAC 和灰质中各组分达到平衡后的吸附构型中可看到,PDADMAC 并不会与灰质结合。

2.7.2 吸附能

利用 Forcite 模块的 Energy 部分来计算残炭、灰质表面与 PDADMAC 的吸附能差异,印证了 PDADMAC 与残炭和石英之间相互作用力的强度。残炭、灰质表面和 PDADMAC 的吸附能计算公式如下:

$$E_a = E_t - E_f - E_s \quad (5)$$

式中: E_a 为吸附能; E_t 为模拟系统平衡时的总能量; E_s 为矿物表面的能量; E_f 为 PDADMAC 和水体系之间的能量。

PDADMAC 与矿物表面吸附能计算结果如表 3 所示,模型达到平衡时,PDADMAC 与残炭表面之间的吸附能远大于 α -SiO₂(100)面和其他三种金属掺杂面。PDADMAC 更容易吸附于残炭表面。

对比五种模型平衡前后 PDADMAC 和矿物之间的相互作用,PDADMAC 和 α -SiO₂(100)面、Ca/

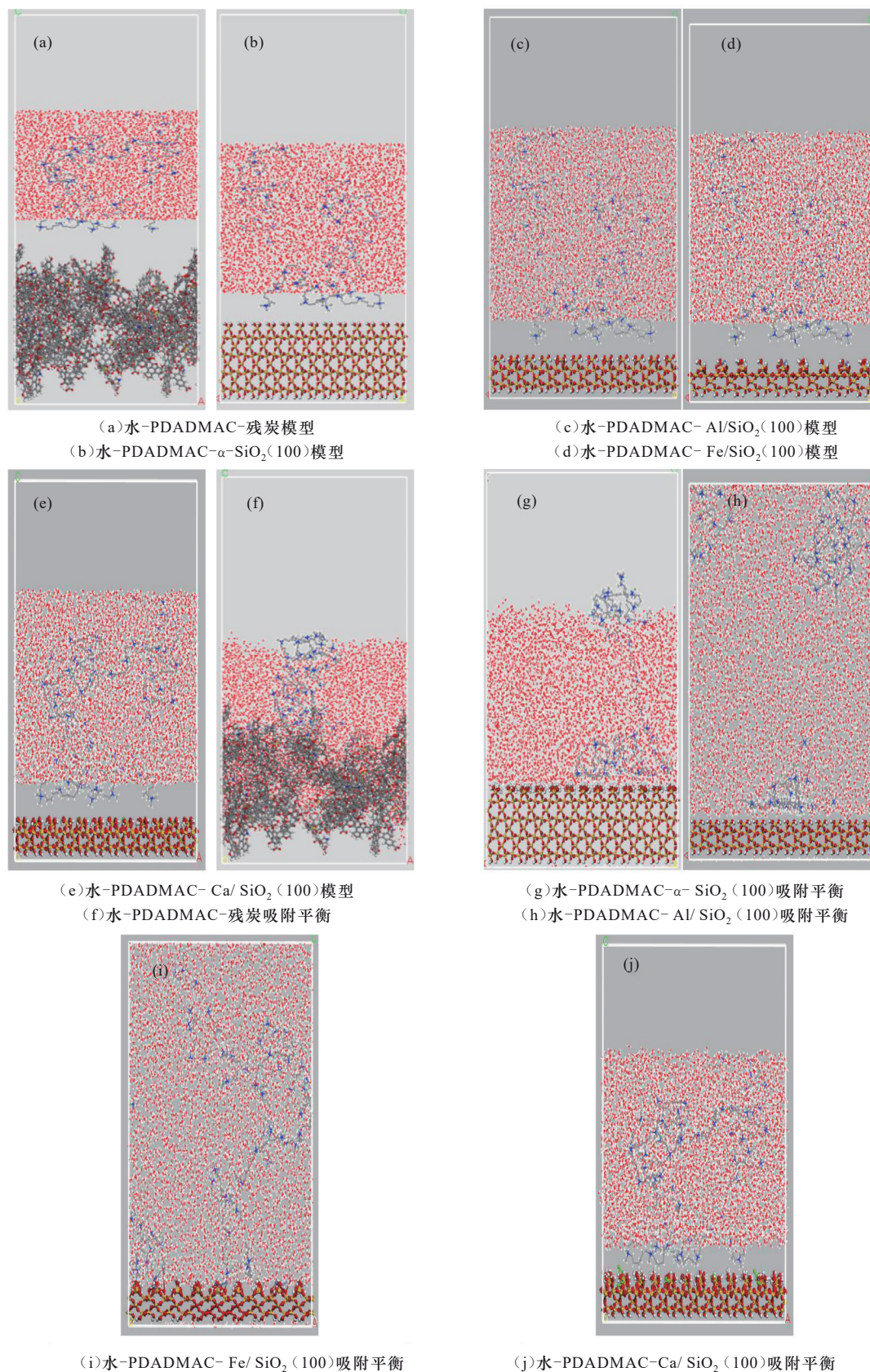


图12 分子动力学模拟图

Fig. 12 Schematic diagram of molecular dynamics simulation

$\text{SiO}_2(100)$ 面主要为静电作用和非键作用。PDADMAC和残炭依靠非键

相互作用较小,表明PDADMAC与硅铝矿物、硅铁矿物之间吸附力弱。PDADMAC和残炭依靠非键

表 3 不同矿物体系的能量组成
Table 3 Energy compositions of different mineral systems

矿物体系	相互作用能/(kJ·mol ⁻¹)			
	非键作用能	范德华作用能	长距离校正	静电作用能
残炭	-364.93	-0.42	-357.40	-7.09
平衡后残炭	-20 279.76	-7 181.42	-357.40	-12 740.95
α-SiO ₂ (100)	-663.12	-86.23	-570.20	-6.65
平衡后 α-SiO ₂ (100)	-5 759.49	-825.84	-570.20	-4 363.41
Al/SiO ₂ (100)	-502.34	-149.70	-352.64	0.00
平衡后 Al/SiO ₂ (100)	-1 308.02	-955.37	-352.64	0.95
Fe/SiO ₂ (100)	-243.56	-45.69	-197.87	0.00
平衡后 Fe/SiO ₂ (100)	260.25	-346.12	298.20	0.00
Ca/SiO ₂ (100)	-218.23	-152.64	-357.68	-6.58
平衡后 Ca/SiO ₂ (100)	-5 215.94	-207.36	-357.68	-3 067.42

作用、静电作用和范德华力作用,非键作用大于范德华力,范德华力略大于静电作用能。PDADMAC 为阳离子絮凝剂,PDADMAC 溶液铵根带正电,结合图 8 Zeta 电位的结果,气化渣悬浊液带负电,PDADMAC 会与残炭颗粒和灰质颗粒发生静电吸附和化学键吸附,PDADMAC 上的铵根会与残炭上的醇、醚、醛等含氧官能团发生反应,形成更大的絮团。根据 Derjaguin、Landau、Vervey^[28] 和 Overbeek^[29] 提出的 DLVO 理论^[19],随着 PDADMAC 浓度的增大,降低残炭颗粒水化膜厚度时,残炭颗粒双电层被压缩,双电层斥力消失,范德华引力变成主导作用力,从而使残炭颗粒絮凝。PDADMAC 对灰质的静电作用力虽同样增大,但增大的幅度过小

导致 PDADMAC 和灰质之间的主导作用力仍然是双电层斥力,因而不会使得灰质颗粒团聚。

3 结 论

针对气化细渣的细粒级碳组分与煤油碰撞概率低、浮选过程中微细粒混凝及水分夹带等问题,考察了不同 PDADMAC 用量下残炭和灰质的粒径、Zeta 电位、接触角和沉降行为,并结合分子动力学模拟结果,得出以下结论:

1)硅酸钠 2 kg·t⁻¹,PDADMAC 40 g·t⁻¹时,絮凝浮选效果最佳,相比于常规浮选,尾矿灰分基本不变,精矿灰分降低 8.16%,选择性系数提高 7.10%。

2)硅酸钠为浮选提供稳定的分散环境,PDADMAC 40 g·t⁻¹时,灰质上清液浊度大于残炭上清液浊度,此时 Zeta 电位差达到最大值 14.33 mV。相较于无药剂时,残炭的 *D*₉₀ 增大 6.1 μm,灰质的 *D*₉₀ 降低 8.2 μm。相较于无药剂时,残炭接触角增大 20.2°。

3)PDADMAC 对残炭的选择性絮凝机理为化学键作用,PDADMAC 上的铵根与残炭上的含氧官能团发生配位作用形成稳定的铵盐,吸附于残炭上,形成更大的疏水絮团。PDADMAC 与灰质不发生反应,在 PDADMAC 适量时,PDADMAC 提高灰质之间的静电斥力,灰质进一步分散。残炭与灰质絮团大小的差异,使残炭与煤油的碰撞概率增大,从而强化气化细渣浮选。

参考文献:

[1] 《气流床煤气化渣利用和处置有害成分判定技术导则》正式发布实施[J]. 氮肥与合成气, 2021, 49(11): 35.
[2] 郭图悦, 谢海云, 晋艳玲, 等. 微细粒矿物选择性絮凝理论与技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(3): 27-37.
GUO T Y, XIE H Y, JIN Y L, et al. Advances in theory and technology of selective flocculation of fine-grained minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(3): 27-37.
[3] 李慧泽, 董连平, 鲍卫仁, 等. 基于视密度的煤气化渣水介质旋流炭-灰分离[J]. 化工进展, 2021, 40(3): 1344-1353.
LI H Z, DONG L P, BAO W R, et al. Carbon-ash separation of coal gasification slag in swirling water based on apparent density [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(3): 1344-1353.
[4] WEN J L, LI J, WANG H Y, et al. Coal gasification coarse slag-based polymeric aluminum ferric chloride sulfate (CGCS-PAF-CS) flocculant for coal washing wastewater purification [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(6): 119453.
[5] 樊晓婷. 乳液捕收剂对煤气化细渣浮选过程强化及分级浮选试验工艺研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2025.
[6] WEBER M E, PADDOCK D. Interceptional and gravitational collision efficiencies for single collectors at intermediate reynolds numbers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, 94(2): 328-335.
[7] WANG H N, LIANG Y N, LI D L, et al. Collisional interaction process between a bubble and particles with different hydrophobicity[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 301: 121940.
[8] GULSOY O Y. A simple model for the calculation of entrainment in flotation[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2005, 22(4): 628-634.
[9] WARREN L J. Determination of the contributions of true flotation and entrainment in batch flotation tests[J]. International Journal of Mineral Processing, 1985, 14(1): 33-44.

- [10] YANG B, YIN W Z, ZHU Z L, et al. A new model for the degree of entrainment in froth flotation based on mineral particle characteristics[J]. Powder Technology, 2019, 354: 358-368.
- [11] GAO H Y, WANG Q Q, LIANG L, et al. Carbon-ash separation of coal gasification fine slag by flocculation-flotation process[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2025, 45(9): 2045-2062.
- [12] 赵江涛, 李懿江, 武锋, 等. 基于聚焦光束反射测量技术的煤泥水选择性絮凝沉降表征研究[J]. 煤炭工程, 2020, 52(S2): 137-142.
- ZHAO J T, LI Y J, WU F, et al. Characterization of selective flocculation settlement of coal slurry based on focused beam reflectance measurement[J]. Coal Engineering, 2020, 52(S2): 137-142.
- [13] WANG Y S, ZHOU W G, LI Y J, et al. The role of polyvinylpyrrolidone in the selective separation of coal from quartz and kaolinite minerals[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 626: 126948.
- [14] SHI D, ZHANG J B, LI H Q, et al. Insight into the mechanism of gasification fine slag enhanced flotation with selective dispersion flocculation[J]. Fuel, 2023, 336: 127134.
- [15] 潘婵娟, 刘霞, 霍威, 等. 煤气化细灰及其原煤的热解特性与官能团特征[J]. 化工学报, 2015, 66(4): 1449-1458.
- PAN C C, LIU X, HUO W, et al. Functional groups and pyrolysis characteristics of fine gasification ashes and raw coals[J]. CIESC Journal, 2015, 66(4): 1449-1458.
- [16] 葛晓东. 煤气化细渣表面性质分析及浮选提质研究[J]. 中国煤炭, 2019, 45(1): 107-112.
- GE X D. Surface properties analysis of coal gasification coal cinder and flotation extraction research[J]. China Coal, 2019, 45(1): 107-112.
- [17] SHI D, ZHANG J B, HOU X J, et al. Adsorption mechanism of a new combined collector (PS-1) on unburned carbon in gasification slag[J]. Science of the Total Environment, 2022, 818: 151856.
- [18] LI D H, YANG F J, WANG P, et al. Molecular dynamics simulation of flotation of difficult-to-float oxidized coal slime enhanced by polar and non-polar mixed collectors[J]. Minerals Engineering, 2025, 224: 109195.
- [19] BAI X Y, ZHANG J W, YAN G C, et al. Mechanism of anthracite dust suppression by surfactants with different alkyl chain lengths: Thermodynamic micelle morphology, adsorption probability, and interfacial forces[J]. Chemical Engineering Science, 2025, 309: 121475.
- [20] 韩伟, 牛耀, 程上, 等. 药剂协同强化不连沟煤泥浮选试验研究[J]. 中国矿业, 2024, 33(8): 209-217.
- HAN W, NIU Y, CHENG S, et al. Experimental study on synergistic effect of collectors to strengthen the flotation of Buliangou coal slime[J]. China Mining Magazine, 2024, 33(8): 209-217.
- [21] 张建伟, 王中原. 选择性絮凝的方法及其机理(Ⅱ)[J]. 过滤与分离, 2005(2): 1-3, 41.
- ZHANG J W, WANG Z Y. The method and mechanism of selective flocculation (Ⅱ)[J]. Journal of Filtration & Separation, 2005(2): 1-3, 41.
- [22] BIERY A R, KNAUSS D M. Recent advances in the synthesis of diallylammonium polymers[J]. Materials Today Chemistry, 2022, 26: 101251.
- [23] YAN X H, XU H X, WEI L B. A cationic polyelectrolyte for enhancing dewatering of montmorillonite-containing coal slime: Adsorption and modification mechanism[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2024: 1-20.
- [24] ZHANG Y F, QU J S, ZHANG J B, et al. Distribution, occurrence, and leachability of typical heavy metals in coal gasification slag[J]. Science of the Total Environment, 2024, 926: 172011.
- [25] 邓二庆, 杨珍妮, 赵世永, 等. 煤气化细渣浮选行为及工艺研究[J]. 煤炭工程, 2024, 56(6): 196-202.
- DENG E Q, YANG Z N, ZHAO S Y, et al. Study on flotation behavior and process of coal gasification fine slag[J]. Coal Engineering, 2024, 56(6): 196-202.
- [26] 贺冲, 白进, 郭晶, 等. 气氛和化学组成对高铁煤灰熔融特性的影响机理[J]. 化工学报, 2022, 73(10): 4648-4658.
- HE C, BAI J, GUO J, et al. Effects of atmosphere and chemical composition on fusion characteristics of high-iron coal ash[J]. CIESC Journal, 2022, 73(10): 4648-4658.
- [27] GEROSA M, DI VALENTIN C, BOTTANI C E, et al. Communication: Hole localization in al-doped quartz SiO₂ within an ab initio hybrid-functional DFT[J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 143(11): 111103.
- [28] ZHOU Y, JAMESON G J, FRANKS G V. Influence of polymer charge on the compressive yield stress of silica aggregated with adsorbed cationic polymers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 331(3): 183-194.
- [29] BLEES M H. Foundations of colloid science[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 210(1): 125.