

朱国瑞, 谭蔚, 孙俊民等. 高铝粉煤灰预脱硅浆液过滤分离工艺优化实验研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(S2): 508–512. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2013.1044

Zhu Guorui, Tan Wei, Sun Junmin et al. The optimization filtration separation study to the desilicication slurry of high-alumina fly ash[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(S2): 508–512. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2013.1044

高铝粉煤灰预脱硅浆液过滤分离工艺优化实验研究

朱国瑞¹, 谭蔚¹, 孙俊民², 张战军², 刘丽艳¹

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 大唐国际高铝煤炭研发中心, 内蒙古 呼和浩特 010206)

摘 要: 在高铝粉煤灰提取氧化铝工艺中, 预脱硅后产生的脱硅粉煤灰浆液黏度大、过滤速度慢、含水率高等问题严重影响了生产效率。测试了脱硅粉煤灰浆液的基本物性参数, 确定了最优的过滤介质类型和过滤介质再生方式, 并通过添加表面活性剂的预处理操作改善过滤效果。研究发现脱硅粉煤灰浆液是一种高碱性、沉降性能差、胶体性明显、颗粒粗糙且平均粒径较小的混合物。在此基础上, 通过重新选择过滤介质, 将过滤速度提高至原来的 1.3 倍; 选择了适宜于过滤强碱性、高黏度物料的表面活性剂, 并确定当添加量为 0.06% 时, 可显著降低物料黏度, 提高过滤速度并降低滤饼的含水率。

关键词: 脱硅粉煤灰; 过滤介质; 过滤速度; 表面活性剂

中图分类号: TQ028.5; X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2014)S2-0508-05

The optimization filtration separation study to the desilicication slurry of high-alumina fly ash

ZHU Guo-rui¹, TAN Wei¹, SUN Jun-min², ZHANG Zhan-jun², LIU Li-yan¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Inner Mongolia Datang International Renewable Resources Development Co., Ltd., Hohhot 010206, China)

Abstract: During the alumina extracting process from high-alumina fly ash, the production efficiency of desilicication fly ash was greatly affected by the high viscosity, low filtering speed of the desilicication fly ash slurry and high moisture content of the filter cake in filtration process. The basic physical parameters were tested; the optimal filter medium and regeneration method was researched, and pretreatment operation with surfactants was considered. The results show that the desilicication fly ash slurry is an alkaline suspension with low settleability and high colloidal. The desilicication fly ash particle is very small and has rough surface. On this basis, the filter medium was reselected, which improve the filtering speed as 1.3 times as the original; the surfactant, which is suitable to the slurry with high alkaline degree and high viscosity is chosen. With 0.06% addition amount of the surfactant, the viscosity is decreased, the filtering speed is improved and the moisture content of the filter cake is reduced.

Key words: desilicication fly ash; filter media; filtering speed; surfactant

在内蒙古中西部地区存在一种高铝粉煤灰, 其氧化铝平均含量高达 48% 以上^[1-2], 是目前已知氧化铝

含量最高的粉煤灰。在当今铝土矿资源极为短缺的背景下, 大唐集团于 2010 年建成了国内第 1 条利用

收稿日期: 2013-07-24 责任编辑: 张晓宁

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21376167); 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2009BAB49B00)

作者简介: 朱国瑞(1987—), 女, 天津人, 博士研究生。E-mail: zhuguorui@tju.edu.cn。通讯作者: 孙俊民, 男, 教授级高级工程师, 博士生导师。E-mail: sunjmdt@163.com

粉煤灰生产氧化铝示范生产线^[3-5]。该生产线采用预脱硅碱石灰烧结法,氧化铝年设计产能为 20 万 t,目前已实现连续稳定运行,主要技术经济指标达到或超过设计值,成为国内首条实现商业化运行的粉煤灰提取氧化铝生产线,对缓解我国铝土矿资源短缺、优化我国能源与铝产业布局具有重要的战略意义。

该示范生产线运行初期,在高铝粉煤灰预脱硅浆液过滤及洗涤方面,存在浆液黏度大、过滤速度慢以及脱硅粉煤灰滤饼含水率太高等诸多问题。过滤速度慢导致预脱硅产能不足,而滤饼含水率高会导致滤饼洗水用量过大,进而造成蒸发能耗及水耗偏大,还会给后续的生料浆调配带来一定困难。

本文针对该工业问题进行粉煤灰过滤分离工艺优化研究,在测定物料基本物性的基础上,确定适宜的过滤介质以及适宜的再生方式;通过加入表面活性剂进行预处理,改善悬浮液内部分胶体的性质,最终达到加快过滤速度、提高产量的目的,为工业应用提供技术参考。

1 基本物性测定

1.1 原粉煤灰浆液和脱硅粉煤灰浆液

原粉煤灰浆液和脱硅粉煤灰浆液的压缩比分别为 1.08 ~ 1.58, 3.53 ~ 3.59; Zeta 电位分别为 -5.231, -23.145; pH 值分别为 14, 13.4。可以看出两者均呈碱性,且其中的颗粒显负电荷,预脱硅后 Zeta 电位和胶体性质均提高^[6];压缩比比原粉煤灰的压缩比大,压缩性能下降。

1.2 原粉煤灰和脱硅粉煤灰

表 1 为原粉煤灰和脱硅粉煤灰的物质组成。

由表 1 可以看出,粉煤灰的物质组成以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主,其铝硅比为 1.37,经过预脱硅后铝硅比升高至 2.07,钠含量明显提高^[7-8]。

这是由于氢氧化钠在该反应温度下与粉煤灰颗粒表面的非晶态二氧化硅反应,生成了硅酸钠及钠铝硅酸盐^[9-10]。此时的碱性溶液容易造成滤饼结块,滤布板结,过滤困难。

表 1 原粉煤灰和脱硅粉煤灰的物质组成

Table 1 Material composition of fly ash and the desilication one

成分	$w(\text{SiO}_2) / \%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3) / \%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) / \%$	$w(\text{Na}_2\text{O}) / \%$	Al/Si
原粉煤灰	36.25	49.77	2.29	0.13	1.37
脱硅粉煤灰	25.95	53.74	1.41	7.62	2.07

原粉煤灰和脱硅粉煤灰的颗粒形貌如图 1 所示。

颗粒变小^[15]。

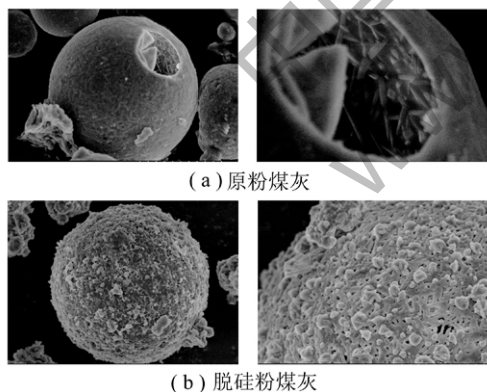


图 1 原粉煤灰和脱硅粉煤灰颗粒形貌

Fig. 1 Micrograph of fly ash and the desilication one

由图 1 可以看出,原高铝粉煤灰光滑的表面经过预脱硅后变得粗糙且有空隙,具有明显的针织状结构,而颗粒表面还附着微小颗粒。这是由于脱硅反应后高铝粉煤灰中的非晶态玻璃质基本反应完全^[11-12],而内部针状莫来石晶体得以显现,颗粒表面附着新生成的方钠石或者沸石等小颗粒^[13-14]。原粉煤灰和脱硅粉煤灰的粒度分布见表 2,经过预脱硅后

表 2 粉煤灰和脱硅粉煤灰粒度分布

Table 2 Particle diameter distribution of fly ash and the desilication one

测试项目	$D_{(4.3)}$	D_{10}	D_{50}	D_{90}
原粉煤灰	55.330	5.823	34.514	134.793
脱硅粉煤灰	42.154	9.192	29.113	94.843

通过以上分析可知,高铝粉煤灰经过预脱硅后,脱硅粉煤灰浆液成为一种高碱性、沉降性能较差、胶体性质明显、颗粒表面粗糙、平均粒径较小、难以实现液固分离的混合物。

2 过滤介质的确定

2.1 原滤布与备选滤布的参数对比

目前生产线使用滤布的鼓泡孔径、透水率与透气率的测定结果见表 3。

根据该滤布的测定结果,以及生产中存在的生产能力低(也即过滤速度低)、滤布堵塞倾向严重等问题,本文另外选取了两种单丝滤布进行实验^[16-17]。

由其过滤特性测试结果。可以看出,1 号滤布的平均孔径虽稍大于原滤布,但透水能力比原滤布要提高 2

倍,如果能够满足过滤精度要求,生产能力将大幅度提高。

表 3 滤布性质测试结果
Table 3 Properties of the filter cloth

项目	平均鼓泡孔径/ μm	接触角/ $^\circ$	透水率/ $(10^{-4}\text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1})$	透气率/ $((\text{L} \cdot \text{m}^2) \cdot \text{s}^{-1})$
原滤布	10.65	86.3	4.28	270
1 号滤布	11.84	86.3	8.59	450
2 号滤布	11.42	86.3	2.37	90

2.2 生产能力

在真空度为 0.07 MPa、温度 80 ℃和悬浮液含固量 35% 的条件下,测定了 3 种滤布在形成 50 mm 滤饼层所需时间与过滤速率(以滤液的产量衡量),如图 2 所示。可以看出,1 号滤布过滤相同物料量所用时间最短,过滤速度提高至原来的 1.3 倍左右。

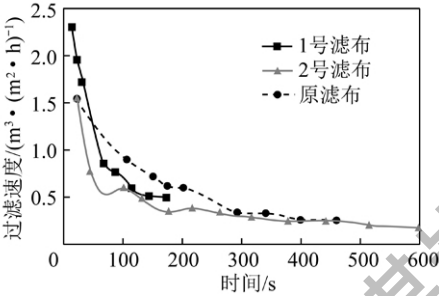


图 2 3 种过滤介质过滤速度
Fig. 2 Filtration rates of the three filter cloth

2.3 过滤效果对比

在相同的实验条件下,对比原滤布与 1 号滤布的过滤效果,从滤饼的含水量、滤液的澄清度以及滤饼与滤布之间的黏附性等几个方面来衡量。

1 号滤布与原厂滤布过滤后对应的滤饼含水量和滤液的透色比分别为 25%、33% 和 27.2、32.3(蒸馏水为 100,不透光为 0)。可以看出,使用 1 号滤布过滤后,滤饼的含水量降低,但是幅度不大。1 号滤布过滤后,滤液的含固量有一定的升高,但是幅度不大,这与其孔隙大、过滤速度快相吻合。

3 滤布再生方式的选择

原滤布分别经过冷水洗涤、热水洗涤、热滤液洗涤,测定出洗涤后的过滤速度,对比其再生效果(图 3)。

由图 3 可以看出,热水洗涤的效果最好,热滤液的洗涤效果比热水稍逊色。但从经济性方面考虑,热水洗涤需要增加成本,而热滤液可直接使用,不需要附加热水,故此洗涤方式为最佳。

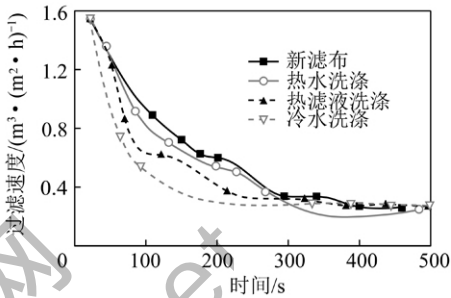


图 3 3 种洗涤效果的过滤速度对比
Fig. 3 Comparison results of filtration rates with different washing methods

4 预处理

表面活性剂亲水的极性基团与固相吸附,疏水的非极性基团向外伸开,使固相表面疏水^[18]。疏水对液体沿各种长度和直径的毛细管流速增加的影响表明,采用添加表面活性剂的物理-化学方法,由于脱硅粉煤灰在悬浮液中显负电性,且悬浮液呈强碱性,所添加的表面活性剂经过水解后阳离子包覆在负电荷颗粒表面,可以强化过滤过程的脱水效果^[19-20]。

为了加速过滤时间,选取 4 种不同类型的表面活性剂进行定性实验,并设置一组空白实验,表面活性剂类型见表 4。所有表面活性剂的加入量相同均为常用加入量 0.1%。实验条件为:压力,0.06 ~ 0.07 MPa;温度,80 ℃;含固量,350 g/L;料液总体积,约 400 mL;滤饼厚度,约 20 mm。

表 4 表面活性剂的类型
Table 4 Types of surfactant

编号	1	2	3	4	5
类型	—	非离子	阳离子	阴离子	两性
表面活性剂	无	FL01	FL02	FL03	FL04

由图 4 可知,有些表面活性剂能加快过滤速度,减少过滤完毕所需要的时间,有些却起到相反的效果。在相同条件下,加入 FL02 后悬浮液的黏度降低

(图5)黏度的降低使过滤速度提高,该组所需要的过滤时间是空白实验的 62.39%,滤饼含水率降低了 5% 左右。

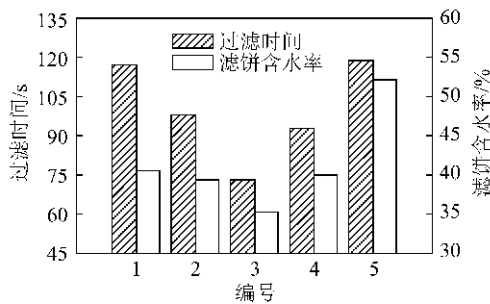


图4 不同表面活性剂对过滤效果的影响

Fig. 4 Effect of the different surfactants on filtration

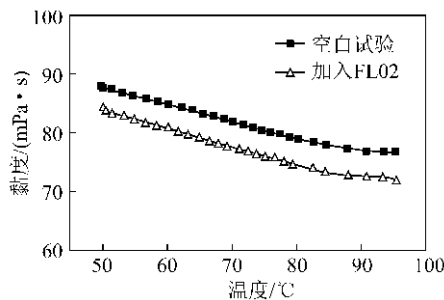


图5 加入 FL02 前、后悬浮液的黏温曲线

Fig. 5 Sticky temperature curves of the suspension before and after adding FL02

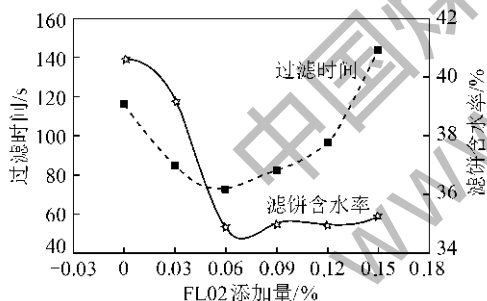


图6 FL02 添加量对过滤效果的影响

Fig. 6 Effect of FL02 additives on filtration

FL02 对过滤速度的改善比较大,故对该表面活性剂进行定量实验,实验条件滤布为 1 号滤布。控制表面活性剂的质量分数分别为 0.03%、0.06%、0.09%、0.12%、0.15%,测定过滤完毕所需要的时间,实验结果如图 6 所示。可以看到,随着表面活性剂含量的增加,过滤完毕所需的时间先减少后增加,即过滤速度先增大后减小。在表面活性剂的质量分数为 0.06% 左右时,过滤时间最短。此外,添加 FL02 后滤饼的含水率得到明显降低,在其添加量 $\geq 0.06\%$ 时,含水率基本达到稳定。综合考虑,FL02 表面活性剂的最优添加量确定为 0.06%。

5 结 论

(1) 高铝粉煤灰预脱硅所形成的脱硅粉煤灰浆液是一种高碱性、沉降性能差、高剪切率下为牛顿型流体的浆液,其中脱硅粉煤灰固体粒径呈微米级,粒度分布范围较大且多呈中空状的粗糙颗粒。

(2) 通过粉煤灰悬浮液的基本物性以及过滤介质的测定结果,筛选出适宜的过滤介质,使用该过滤介质后过滤速度可提高至原来的 1.3 倍左右。

(3) 在真空抽滤条件下,分别测定冷水、热水、热滤液的洗涤方式对滤布再生性能的影响,结果表明,热水洗涤后过滤介质的再生性能较好。

(4) 通过对悬浮液物性的分析,筛选出 4 种表面活性剂进行了预处理实验,结果表明,FL02 型表面活性剂对过滤速度的改善效果较好,在其添加量为 0.06% 时,可有效提高过滤速度,并降低滤饼含水率。

参考文献:

- [1] Zhao Yongchun, Zhang Junying, Sun Junmin et al. Mineralogy, chemical composition and microstructure of ferro spheres in fly ashes from coal combustion[J]. Energy & Fuels 2006, 20: 1490-1497.
- [2] 冯国瑞,任亚峰,张绪言,等. 塔山矿充填开采的粉煤灰活性激发实验研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36(5): 732-737.
Feng Guorui, Ren Yafeng, Zhang Xuyan et al. The activating experimental research of fly ash for mining filling material in Tashan Mine [J]. Journal of China Coal Society 2011, 36(5): 732-737.
- [3] Song Shunxi, Zhang Meiyun, He Zhibin. Investigation on a novel fly ash based calcium silicate filler: Effect of particle size on paper properties[J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51: 16377-16384.
- [4] 杨权成,马淑花. 高铝粉煤灰提取氧化铝的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2012, 6(3): 3-6.
Yang Quancheng, Ma Shuhua. Research progress of extracting alumina from high-aluminum fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources 2012, 6(3): 3-6.
- [5] 魏晓芬,孙俊民,王成海,等. 新型硅酸钙填料的理化特性及对加填纸张性能的影响[J]. 造纸化学品, 2012, 24(6): 24-30.
Wei Xiaofen, Sun Junmin, Wang Chenghai et al. Study on physico-chemical properties of new calcium silicate filler and its effect on paper properties[J]. Paper Chemicals 2012, 24(6): 24-30.
- [6] Li Junjun, Hou Shanhua, He Jieyu et al. Zeta Potential autocorrelation curve and agglomeration of urinary crystallites with different size [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2011, 27(12): 2425-2430.
- [7] Xu X, Bao Y, Song C et al. Microwaveassisted hydrothermal synthesis of hydroxy-sodalite zeolite membrane [J]. Micro. Meso. Mater. 2004, 75: 173-181.
- [8] Richardson I G. The calcium silicate hydrates [J]. Cement and Concrete Research 2008, 38(2): 137-158.
- [9] Waiek T T, Saito F, Zhang Q. The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash [J]. Fuel 2008, 87:

- 3194–3199.
- [10] Peng F ,Liang K M ,Hu A M. Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash[J]. *Fuel* 2005 84(4) : 341–346.
- [11] Murayama N ,Yamamoto H ,Shibata J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction[J]. *International Journal of Mineral Processing* 2002 64(1) : 117.
- [12] Querol X ,Moreno N ,Umana J C ,et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: An overview[J]. *Int. J. Coal Geol.* 2002 50: 413–423.
- [13] Miki Inada. Hidenobu tsujimotoa. microwave assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process[J]. *Fuel* 2005 , 84: 1482–1486.
- [14] Shoumkova A ,Stoyanova V. Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal powerstation “Maritsa 3” ,Bulgaria[J]. *Fuel* 2013 ,103: 533–541.
- [15] Jiang Jian ,Dong Zhaohui ,Chen Haoyi. The effect of additional zeolites in amorphous silica alumina supports on hydrocracking of semirefined paraffinic wax [J]. *Energy & Fuels* 2013 27: 1035–1039.
- [16] Liu Chen ,Han Jiecai ,Zhang Xinghong ,et al. Lightweight carbon-bonded carbon fiber composites prepared by pressure filtration technique[J]. *Carbon* 2013 59: 551–554.
- [17] Rushton A ,Ward A S ,Holdich R G. Solid-liquid filtration and separation technology(2nd edit) [M]. New York: Wiley-VCH 2000: 156–167.
- [18] Stein S ,Tomas J. Influence of interfacial effects on the dewatering influence of behavior of ultrafine particle packings[A]. 11th World Filtration Congress[C]. Graz 2012: 1–15.
- [19] Zhang Wenbin ,Shi Zhun ,Zhang Feng ,et al. Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux [J]. *Advanced Materials* 2013 25 (14) : 2071–2076.
- [20] Lin C L ,Miller J D. Pore structure and network analysis of filter cake[J]. *Chemical Engineering Journal* 2002 80: 221–231.