

基于木钠盐与 NNO 复配水煤浆添加剂制备试验研究

周文姝¹, 王胜慧², 姜廷顺²

(1. 江苏大学京江学院, 江苏 镇江 212013; 2. 江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:为克服单一添加剂的缺点,提高水煤浆性能,研制了一种基于木质素磺酸钠与亚甲基二萘磺酸钠(NNO)复配的新型水煤浆添加剂,研究了添加剂复配比、添加剂用量、煤粒级配及温度等对水煤浆成浆性能的影响。结果表明,木质素磺酸钠与亚甲基二萘磺酸钠的复配比为 1:2,添加剂用量为 0.8%,0.25、0.18、0.12 mm 煤粒质量比为 1:2:3.5 时制备的水煤浆具有较好的稳定性及流动性,黏度为 2 000 mPa·s,浆液流动性达 B 级,且放置 1、3 d 后,落棒实验均显示一棒落底。水煤浆黏度与温度的自然对数成线性关系,即随着温度的升高,水煤浆黏度下降明显。

关键词:水煤浆;木质素磺酸钠;亚甲基二萘磺酸钠;复配

中图分类号:TQ536

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)02-0037-05

Preparation of additive for coal water slurry based on compound of sodium ligninsulfonate and dispersing agent NNO

ZHOU Wenshu¹, WANG Shenghui², JIANG Tingshun²

(1. Jingjiang College of Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: In order to improve performance of coal water slurry (CWS), a novel additive for CWS was prepared based on the compound of sodium ligninsulfonate to dispersing agent NNO. The compound proportion of sodium ligninsulfonate and dispersing agent NNO, amount of additive and grading of different particle size were optimized. It was found that the CWS had better stability and liquidity when the ratio of sodium ligninsulfonate to dispersing agent NNO was 1:2, the additive amount was 0.8%, and the proportion of different sizes of coal particles (0.25 mm, 0.18 mm, 0.12 mm) was 1:2:3.5. After letting set for one day or three days, the stability and liquidity were good. In addition, the effects of temperature on CWS properties were studied. A linear relationship between viscosity of CWS and napierian logarithm of temperature ($\ln T$) was also observed. The viscosity of CWS decreased significantly as the temperature rose.

Key words: coal water slurry; sodium ligninsulfonate; dispersing agent NNO; compound

0 引 言

水煤浆(CWS)是一种新型煤基流态化清洁燃料,是将一定粒度分布的煤粉分散于水介质中制成的高浓度煤/水分散体系,由约 70%的煤,29%的水及 1%的化学添加剂制成^[1-2]。黏度、浓度、稳定性是衡量水煤浆性能的重要指标,三者相互制约^[3-5],

如水煤浆含煤浓度高时,会引起黏度高,导致流动性差;而要流动性好,黏度要求较低,黏度低又会使稳定性变差。我国是以煤为主要能源结构的大国,提高煤燃烧效率,制备具有低黏度、高浓度及良好稳定性的水煤浆在工业生产中的需求与日俱增。近年来,越来越多的学者致力于水煤浆制备技术研发,Zhu 等^[6]研究聚羧酸盐对水煤浆流变性和稳定性的

收稿日期:2015-08-03;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.02.008

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51572115)

作者简介:周文姝(1988—),女,江苏盐城人,助教,硕士,主要从事介孔分子筛固载离子液体复合材料的制备及催化性能研究。E-mail:zhou907236028@126.com。通讯作者:姜廷顺(1963—),男,江苏镇江人,博士,从事功能多孔材料与纳米材料、催化反应工程及精细化学品合成方面的研究工作。E-mail:tshjiang@ujs.edu.cn

引用格式:周文姝,王胜慧,姜廷顺.基于木钠盐与 NNO 复配水煤浆添加剂制备试验研究[J].洁净煤技术,2016,22(2):37-41.

ZHOU Wenshu, WANG Shenghui, JIANG Tingshun. Preparation of additive for coal water slurry based on compound of sodium ligninsulfonate and dispersing agent NNO[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(2): 37-41.

影响,Zhou等^[7]研究了聚羧酸超分散剂的开发制备,Tadros等^[8]研究了聚电解质、非离子聚合物及其混合物对水煤浆性能的影响。添加剂是影响水煤浆质量及成本的重要因素之一,对水煤浆的黏度、浓度和稳定性等关键指标有直接影响。降低添加剂成本,提高添加剂效能,是目前水煤浆制备技术的一个关键课题^[9-10]。木质素磺酸钠和亚甲基二萘磺酸钠(NNO)是2种常见的水煤浆添加剂,以木质素磺酸钠作为添加剂制备出的水煤浆稳定性较好,但浆液黏度较大,即浆液的流动性较差。萘磺酸盐系列添加剂分散性好,减黏作用强,以亚甲基二萘磺酸钠作为添加剂制备出的水煤浆黏度小,浆液流动性好,但稳定性差^[11-12]。目前已有关于二者单一作为水煤浆添加剂的文献报导,但未见有关二者复配制备添加剂的研究。基于此,笔者研制了一种基于木质素

磺酸钠与亚甲基二萘磺酸钠复配的新型水煤浆添加剂,研究二者复配比、添加剂用量及不同粒度级配、温度等对水煤浆成浆性能的影响,以期制备满足工业生产需求的水煤浆。

1 实验部分

1.1 煤样性质

实验煤样取自神龙公司。煤样工业分析和元素分析见表1。

由表1可知,煤样属于低水分、灰分3级、挥发分2级、含碳量较高的煤种^[13],可以作为制备水煤浆的原料煤。煤种碳含量较高,而其他元素含量相对较低,尤其是硫含量为零,制作水煤浆时无需脱硫,对设备和管道的要求也相对降低,且制备的水煤浆对环境污染少。

表1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coal

M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$w(C)$	$w(H)$	$w(O)$	$w(N)$	$w(S)$
6.67	8.17	27.65	57.51	67.52	3.95	10.03	0.50	0

1.2 仪器和试剂

仪器:标准型号分子筛,DW-1电动搅拌机,NDJ-1旋转黏度计,DHJ-9140A型电热恒温鼓风干燥箱,BS201S电子分析天平,GLGS-4-1马弗炉。

试剂:木质素磺酸钠,亚甲基二萘磺酸钠,其他试剂均为分析纯,实验室用水为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 水煤浆的制备及浓度计算

实验用煤筛分后得到0.25、0.18、0.12 mm三种不同粒径的煤粉,并将其按一定比例混合均匀;取一定量的去离子水及添加剂于干燥烧杯中,在电动搅拌机搅拌的情况下将一定量煤粉缓慢加入烧杯中,待煤粉全部加完时继续用电动搅拌机搅拌10 min至浆体均匀。

水煤浆浓度计算:煤样质量占其所制水煤浆质量的百分数,水煤浆浓度测定结果精确至小数点后一位。计算公式如下

$$C = m_1 / (m_1 + m_2 + m_3) \times 100\%$$

式中, m_1 为煤样质量,g; m_2 为去离子水的质量,g; m_3 为添加剂质量,g。

1.3.2 水煤浆黏度的测定

将一定量均匀的水煤浆试样加入黏度测量系统

中,连接好测量装置,接通电源,启动旋转黏度计,调节为60 r/s,记录测量值。

1.3.3 水煤浆稳定性的测定

水煤浆的稳定性采用析水率和落棒实验来表征。析水率越小,煤浆越稳定,落棒实验用来说明煤浆是否有沉淀及沉淀类型,结合两者判断所制水煤浆的稳定性。

析水率的测定:将一定量的水煤浆试样置于一定体积的量筒中称重为 m_0 ,室温下密封静置保存1 a,观察上层有无析水,如有析水,吸取上层析水并称重为 m' ,则析水率= $m' / m_0 \times 100\%$ 。

1.3.4 水煤浆流动性的测定

水煤浆流动性用平勺实验测定,根据其流动性状,评定标准如下^[14]:A:煤浆能从平勺上连续流下;A⁻:比A稍差些;B:煤浆从平勺上断续流下;B⁻:比B稍差些;C:煤浆从倾斜的烧杯中流出;C⁻:比C稍差些。一般采用B以上(含B级)流动性的水煤浆,B以下流动性的水煤浆不适用。

2 结果与讨论

2.1 粒度级配对水煤浆成浆性能的影响

级配技术是制备高浓度水煤浆的关键技术之

一。质量好的高浓度水煤浆要求水煤浆中大小煤粒互相充填,单一粒度级配不论煤粒大小如何,均无法制备出质量好、浓度高的水煤浆,这是因为单一粒度级配的煤粒不能达到较高的堆积密度,无法满足制浆要求,必须要将煤粒按一定规则进行颗粒分布,才能最大限度减少煤粉颗粒之间的空隙,从而达到较高的堆积效率,制备较高浓度的水煤浆^[14],具体原理如图 1 所示。粒度级配水煤浆成浆性能的影响见表 2。

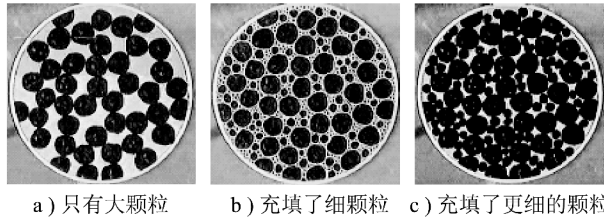


图 1 煤浆中颗粒充填示意

Fig. 1 Coal slurry particles filling diagram

由表 2 可知,当煤粒直径单一(0.25、0.18、0.12 mm)时,制备的水煤浆黏度较大,浓度过低,且水煤浆沉降很快,放置 1 d 后即有较多软沉淀,不符合工业水煤浆要求标准。通过多次级配实验比较后,发现三级级配制浆效果最佳,0.25、0.18、0.12 mm 煤粒质量比为 1:2:3.5 时,所制水煤浆的黏度最低为 2 000 mPa·s,流动性达 B 级,满足工业水煤浆质量要求,水煤浆析水率低,放置 1、3 d 后,落棒实验均为一棒落底,说明水煤浆具有良好的稳定性。

2.2 添加剂复配对水煤浆成浆性能的影响

固定煤粉质量分数为 63.5%,设定 0.25、0.18、0.12 mm 煤粒质量比为 1:2:3.5,保持添加剂总量不变,改变木质素磺酸钠和亚甲基二萘磺酸钠复配比例为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3,在室温下进行水煤浆成浆实验,测定各比例下水煤浆黏度、流动性、析水率及落棒情况,具体见表 3。

表 2 粒度级配水煤浆成浆性能的影响

Table 2 The influence of grain size distribution on the performance of water coal slurry

粒度级配		黏度/(mPa·s)	流动性	析水率/%	落棒	
粒度/mm	质量比				第 1 天	第 3 天
0.25	—	>10 000	—	—	—	—
0.18	—	>10 000	—	—	—	—
0.12	—	>10 000	—	—	—	—
0.18:0.12	1:1	>10 000	—	—	—	—
	1:2	>10 000	—	—	—	—
	1:3	6 700	—	—	—	—
0.25:0.18:0.12	1:1:2.8	2 650	B ⁻	3.2	一棒落底	10.0 mm 软沉淀
	1:1.5:2.3	2 300	B	2.4	一棒落底	4.5 mm 软沉淀
	1:2:3.5	2 000	B	1.1	一棒落底	一棒落底
	1:2.5:2.85	2 500	B ⁻	1.7	一棒落底	6.5 mm 软沉淀

表 3 不同添加剂对水煤浆成浆性能的影响

Table 3 The influence of different additives on the properties of coal water slurry

木质素磺酸钠与亚甲基二萘磺酸钠质量比	黏度/(mPa·s)	流动性	析水率/%	落棒	
				第 1 天	第 3 天
1:0	3 500	B	1.7	一棒落底	2.5 mm 软沉淀
0:1	2 350	B	3.0	一棒落底	5.5 mm 软沉淀
3:1	2 500	B ⁻	2.1	一棒落底	13 mm 软沉淀
2:1	2 850	B	1.7	一棒落底	15 mm 软沉淀
1:1	2 650	B ⁻	2.2	一棒落底	2 mm 软沉淀
1:2	2 000	B	1.1	一棒落底	一棒落底
1:3	2 700	B	2.1	一棒落底	1.5 mm 软沉淀

由表3可知,单一的添加剂木质素磺酸钠、亚甲基二萘磺酸钠制得的水煤浆具有较大的黏度和析水率,说明所制浆液的稳定性、流动性较差。木质素磺酸钠与亚甲基二萘磺酸钠质量比为1:2时所制水煤浆黏度最小,说明其流动性良好,浆液析水率最小,放置1、3 d的落棒实验均为一棒落底,说明该比例下制得的水煤浆最稳定。这是由于木质素磺酸钠与亚甲基二萘磺酸钠质量比为1:2时,木质素磺酸钠对水煤浆的稳固性及亚甲基二萘磺酸钠对水煤浆的减黏作用得到了很好的协同作用。因此,确定木质素磺酸钠与亚甲基二萘磺酸钠质量比为1:2作为水煤浆的最佳复配比。

2.3 添加剂用量对水煤浆成浆性能的影响

实验固定煤粉质量分数为63.5%,改变复配添

加剂用量,但保持比例不变,设定0.25、0.18、0.12 mm煤粒质量比为1:2:3.5,室温下进行成浆实验,分别测定水煤浆黏度、稳定性、析水率及落棒情况,具体见表4。

由表4可知,随着复配添加剂用量的减少,水煤浆黏度呈先下降后上升的趋势。复配添加剂用量为0.5%时,水煤浆黏度最小,复配添加剂量为0.8%时,水煤浆黏度与0.5%添加剂相近,但水煤浆析水率最小,稳定性最高。添加剂用量小于0.5%时,浆液稳定性为D级,不满足工业浆液需求;添加剂用量为1.0%和0.5%时,所制得水煤浆流动性为B级,稳定性较差,放置3 d后分别有2、14 mm的软沉淀。因此,实验确定复配添加剂的最佳用量为0.8%。

表4 复配添加剂用量对水煤浆成浆性能的影响

Table 4 The influence of the compound additives amount on the properties of coal water slurry

添加剂用量/%	黏度/(mPa·s)	流动性	析水率/%	落棒	
				第1天	第3天
1.0	2 850	B	3.4	一棒落底	2 mm 软沉淀
0.8	2 700	B	1.1	一棒落底	一棒落底
0.5	2 650	B	1.6	一棒落底	14 mm 软沉淀
0.3	5 500	D	2.3	2 mm 软沉淀	30 mm 软沉淀

2.4 温度对水煤浆成浆性能的影响

实验固定煤粉量为63.5%,添木质素磺酸钠和亚甲基二萘磺酸钠质量比为1:2,保持复配添加剂含量为0.8%,0.25、0.18、0.12 mm煤粒质量比为1:2:3.5,在20~50℃下进行水煤浆成浆实验,研究温度对水煤浆黏度的影响,结果如图2所示。

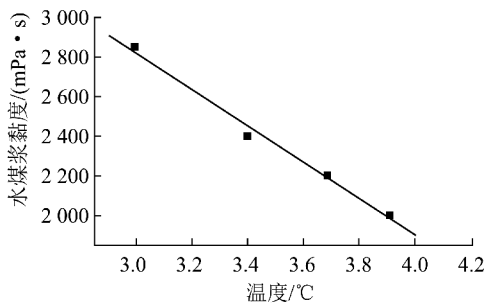


图2 温度对水煤浆黏度的影响

Fig. 2 The influence of temperature on viscosity of coal water slurry

由图2可知,水煤浆黏度与温度的自然对数成

线性关系,线性回归方程式为: $y = -915.18 \ln x + 5565.16$ (相关系数 $R = 0.9952$)。随着温度的升高,水煤浆黏度明显下降,表明温度对水煤浆黏度影响很大。根据 Arrhenius 关系式 $\eta = Ae^{E/(RT)}$ (η 为化学反应速率常数, A 为指前因子, E 为活化能, R' 为气体常数, T 为绝对温度)可知,温度变化可以影响流体分子排列,导致温度升高,流体黏度下降^[15]。

3 结 论

本文研制了一种基于木质素磺酸钠与亚甲基二萘磺酸钠复配的新型添加剂,并研究了添加剂复配比、添加剂用量、煤粒级配及温度等对水煤浆成浆性能的影响。木质素磺酸钠与亚甲基二萘磺酸钠复配比为1:2,复配添加剂用量为0.8%,0.25、0.18、0.12 mm煤粒质量比为1:2:3.5时制备的水煤浆具有较好的稳定性及流动性,黏度为2 000 mPa·s,浆液流动性达B级,且放置1、3 d后,落棒实验均显示一棒落底。该复配添加剂具有材料来源广泛、价格低廉、用量少及性能高等优点,所制水煤浆黏度

低、稳定性好、浓度较高,为工业中大批量制备高性能、低成本的水煤浆提供重要依据。

参考文献:

- [1] Ma Sude, Zhao Pei, Guo Yan, *et al.* Synthesis, characterization and application of polycarboxylate additive for coal water slurry[J]. Fuel, 2013, 111: 648-652.
- [2] Zhu Junfeng, Zhang Guanghua, Li Junguo, *et al.* Synthesis, adsorption and dispersion of a dispersant based on starch for coal-water slurry[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 422(7): 165-171.
- [3] Das D, Das U, Meher J, *et al.* Improving stability of concentrated coal-water slurry using mixture of a natural and synthetic surfactants[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 113: 41-51.
- [4] Zhu Junfeng, Zhang Guanghua, Miao Zhou, *et al.* Synthesis and performance of a comblike amphoteric polycarboxylate dispersant for coal-water slurry[J]. Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 412(20): 101-107.
- [5] Li Junguo, Zhang Guanghua, Shang Ting, *et al.* Synthesis, characterization and application of a dispersant based on rosin for coal-water slurry[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2014, 24(5): 695-699.
- [6] Zhu Junfeng, Zhang Guanghua, Liu Guojun, *et al.* Investigation on the rheological and stability characteristics of coal-water slurry with long side-chain polycarboxylate dispersant[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 118: 187-191.
- [7] Zhou Mingsong, Huang Kai, Yang Dongjie, *et al.* Development and evaluation of polycarboxylic acid hyper-dispersant used to prepare high-concentrated coal-water slurry[J]. Powder Technology, 2012, 229: 185-190.
- [8] Tadros T F, Taylor P, Bognolo G. Influence of addition of a polyelectrolyte, nonionic polymers, and their mixtures on the rheology of coal/water suspensions[J]. Langmuir, 2002, 11(12): 4678-4684.
- [9] Liu Mingqiang, Liu Jianzhong, Wang Chuancheng, *et al.* Research and development of coal water slurry additive[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 31: 8-12.
- [10] Wang Ruikun, Liu Jianzhong, Yu Yanjie. The slurring properties of coal water slurries containing raw sewage sludge[J]. Energy Fuels, 2011, 25(2): 747-752.
- [11] 张延霖, 邱学青, 王卫星. 木素磺酸盐添加剂对水煤浆流变行为影响研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2005, 37(3): 42-46.
- [11] Zhang Yanlin, Qiu Xueqing, Wang Weixing. Influence of adding the sodium lignosulfonate surfactant on the rheological behavior of coal-water suspensions[J]. Coal Conversion (Engineering Science Edition), 2005, 37(3): 42-46.
- [12] M Pawlik. Polymeric dispersants for coal-water slurries[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 266(1): 82-90.
- [13] Atesok G, Boylu V F, Sirkeci V A A, *et al.* The effect of coal properties on the viscosity of coal-water slurries[J]. Fuel, 2002, 81(14): 1855-1858.
- [14] 汪刚. 探索重庆煤制高浓度水煤浆技术的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [14] Wang Gang. Study on the technology of the preparation of high concentration coal-water slurry with chongqing coal[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.
- [15] Dincger H, Boylu F, Sirkeci A A, *et al.* The effect of chemicals on the viscosity and stability of coal water slurries[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 70(1/2/3/4): 41-51.
- [15] 技术, 2005, 24(1): 47-49.
- [15] Lyu Xiangqian, Liu Jiongtian. Study of water in flotation and dewatering[J]. Coal Technology, 2005, 24(1): 47-49.
- [16] Butler C J, Green A M, Chaffee A L. Remediation of mechanical thermal expression product waters using raw Latrobe Valley brown coals as adsorbents[J]. Fuel, 2007, 86(7/8): 1130-1138.
- [17] 赵卫东. 低阶煤水热改性制浆的微观机理及燃烧特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009: 39-55, 79-85.
- [17] Zhao Weidong. Micromechanism and combustion characteristics of low-rank coal water slurry upgraded by hot water treatments[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009: 39-55, 79-85.
- [18] 赵卫东, 刘建忠, 周俊虎, 等. 褐煤等温脱水热重分析[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(14): 74-79.
- [18] Zhao Weidong, Liu Jianzhong, Zhou Junhu, *et al.* Investigation on the isothermal dewatering of brown coal by thermobalance[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2009, 29(14): 74-79.

(上接第 36 页)

Wang Weidong, Yang Xiao, Sun Yuan, *et al.* Lignite dewatering rule and related influencing factors in the microwave field[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(6): 1150-1161.

- [13] 沈望俊, 刘建忠, 虞育杰, 等. 锡盟褐煤干燥和重吸收特性的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(17): 64-70.
- [13] Shen Wangjun, Liu Jianzhong, Yu Yujie, *et al.* Experimental study on drying and reabsorption of the lignite of Ximeng[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2013, 33(17): 64-70.
- [14] 邹祥波, 王智化, 胡昕, 等. 提质褐煤的快速热裂解气体产物的析出特性[J]. 燃烧科学与技术, 2013, 19(3): 268-274.
- [14] Zou Xiangbo, Wang Zhihua, Hu Xin, *et al.* Release characteristics of gaseous products during rapid pyrolysis of upgraded lignite[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2013, 19(3): 268-274.
- [15] 吕向前, 刘炯天. 浮选精煤中水的存在形式与脱除[J]. 煤炭