

响应面优化法改善神府煤成浆性的试验研究

曲建林,张冬冬,周安宁,官铭,于伟,宋成建
(西安科技大学 化学与化工学院,陕西 西安 710054)

摘要:针对神府煤低灰、低硫、高内水,难以制备出高浓度、低黏度水煤浆的问题,以超细煤粉平均粒径12、6.5 μm 质量分数和复配分散剂用量为因素,采用Box-Behnken设计试验得到水煤浆黏度的回归方程模型,利用响应面分析三因素对水煤浆黏度的影响,并优化试验结果。结果表明,神府煤制备水煤浆的最优配方为:12 μm 煤粉质量分数为55%,6.5 μm 煤粉质量分数为35%,分散剂用量为1.04 g,预测水煤浆黏度为918.65 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。在定浓条件下,按照最优配方进行试验验证,水煤浆黏度从1975 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 降至1066.67 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,且优化后水煤浆的稳定性和流变性明显改善。

关键词:神府煤;水煤浆;黏度;粒度级配;响应面法

中图分类号:TQ536 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)04-0015-05

Application of response surface methodology on improvement of Shenfu coal slurryability

QU Jianlin, ZHANG Dongdong, ZHOU Anning, GONG Ming, YU Wei, SONG Chengjian
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Shenfu coal was difficult to prepare high-concentration low-viscosity coal water slurry (CWS) due to its low ash, low sulfur and high inherent moisture. In order to resolve the problems, taking mass fraction of 12 μm and 6.5 μm ultra-fine coal, compound dispersant as research factors, a regression equation about viscosity was obtained by variance analysis and Box-Behnken. Through response surface methodology (RSM), the influence of three factors on CWS viscosity were analyzed, the experimental results were also optimized. The optimum formula was that, the mass fraction of 12 μm and 6.5 μm ultra-fine coal was 55% and 35% respectively, the dosage of compound dispersant was 1.04 g, and the predicted viscosity was 918.65 $\text{mPa}\cdot\text{s}$. Keeping the concentration of CWS unchanged, the improving experiment was conducted according to the optimum formula, the viscosity of CWS reduced from 1975 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ to 1066.67 $\text{mPa}\cdot\text{s}$. The stability and rheological property of CWS were improved significantly.

Key words: Shenfu coal; coal water slurry; viscosity; particle size gradation; response surface methodology

0 引言

水煤浆(CWS)是采用一定粒度组成的煤粉(约60%~70%)、水(约30%~40%)和少量添加剂制成的一种新型的煤基液体燃料,既保持了煤炭原有的理化性能,又像石油一样具备良好的流变性、触变性和稳定性,可以泵送、雾化,燃烧效率较高^[1]。水煤浆有较高的固含量,低运输成本,简便和类似石油

的处理方法,得到世界各国的关注^[2]。影响煤成浆性的因素主要包括煤的变质程度、表面亲水性、孔隙率、矿物种类与含量、可磨性、煤岩组分^[3]以及表面性质等。煤的变质程度越低,煤中氧碳比越高,亲水官能团越多,内在水分越高,空隙越发达,哈氏可磨性指数越小,煤的成浆性越差^[4]。通过对煤的改性可显著提高其制备水煤浆的性能^[5-6]。优化煤粉的粒度分布,提高堆积效率,即要求煤粒堆积时空隙

收稿日期:2015-01-26;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.04.005

作者简介:曲建林(1966—),男,山东东阿人,高级工程师,学士,从事矿物超细粉碎及改性,非金属矿产资源综合利用,煤化工技术及聚合物加工改性方面的研究工作。E-mail:1064439760@qq.com

引用格式:曲建林,张冬冬,周安宁,等.响应面优化法改善神府煤成浆性的试验研究[J].洁净煤技术,2015,21(4):15-19.

QU Jianlin, ZHANG Dongdong, ZHOU Anning, et al. Application of response surface methodology on improvement of Shenfu coal slurryability[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 15-19.

少,固体容积浓度高^[7]。通过双级级配、多级级配,可使水煤浆浓度提高2%~6%^[8]。郝丽芳等^[9]采用神华煤和煤直接液化循环油配制成油煤浆,考察了煤的粒度大小、颗粒分布以及浓度对水煤浆流变特性的影响。结果表明,利用双峰级配理论,将粗颗粒煤加入细颗粒中可降低水煤浆体系的黏度。煤水混合物是热力学不稳定体系,极易形成团聚结构,将有限的水包裹在团聚结构内部而使体系黏度增大,流变性变差^[10]。分散剂可通过在煤粒表面的吸附作用改变煤粒的表面性质,使束缚在其中的水游离出来^[11],从而改善悬浮液体系的稳定性和流变性能。余学海等^[12]利用正交试验方法对神华煤进行实验室水煤浆成浆性研究,通过计算机程序优化得到最佳的添加剂配比和粒度分布。优化前后煤的最高成浆浓度分别为59.51%和62.36%。神府煤含氧官能团多,水分高,属于难制浆煤种,其制浆浓度一般只能达到60%^[13-14]。针对神府煤的特性,通过改性、粒度级配、有效使用添加剂等制备高浓度、低

黏度、高稳定的水煤浆是亟待解决的问题。响应面优化法(response surface methodology, RSM)是利用合理的试验设计,采用多元二次回归方程拟合因素与响应值之间的函数关系,通过分析回归方程寻求最佳工艺参数,以较少的试验数量和时间全面分析试验过程,评价因素及其交互作用的影响^[15]。笔者以超细煤粉平均粒径12和6.5 μm的质量分数,复配分散剂用量为三因素,考察三因素对水煤浆黏度的影响,建立多元二次回归方程模型。通过响应面分析和优化得到三因素的最佳配方,通过试验验证其优化效果,以降低神府煤水煤浆的定浓黏度。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验采用神府矿区张家峁煤矿5⁻²长焰煤,煤质分析见表1。煤粉中间粒径 d_{50} 分别为12、6.5、4.5 μm,分散剂用复配型分散剂M-J。

表1 神府煤煤质分析

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	FC_{ad}	$w(C_{ad})$	$w(H_{ad})$	$w(O_{ad})$	$w(N_{ad})$	$w(S_{ad})$
3.49	12.31	39.95	50.56	68.29	4.22	26.56	0.77	0.16

1.2 试验设备

NDJ-1B型旋转黏度计,101-OAB型电热鼓风干燥箱,FA2004型电子天平,JJ-1精密增力电动搅拌机。

1.3 试验方法

1) 试验采用干法制浆,具体过程如下:按照试验配方取一定量不同粒径的煤粉放入烧杯中,加入一定量的分散剂和蒸馏水(每次制浆保持水煤浆浓度不变),搅拌一段时间(速率为1000 r/min)即可得到水煤浆。

2) 水煤浆黏度的测定。用NDJ-1B型水煤浆黏度计测定所制备水煤浆黏度。测量温度为25℃,测量转子为3号,用量约100 mL,剪切速度为60 r/min。

3) 试验使用煤粉粒径 d_{50} 分别为12、6.5、4.5 μm的煤样。将12 μm煤粉质量分数(X_1)和6.5 μm煤粉质量分数(X_2)作为2个因子,复配型分散剂M-J用量(X_3)作为第三因子,在定浓条件下,考查3个因子对水煤浆黏度 Y 的影响。选择Box-Behnken试验

设计,试验因素编码及各自变量水平见表2。根据软件导出的试验配方进行制浆试验。

表2 Box-Behnken 试验因素水平表

水平	因素		
	$X_1/\%$	$X_2/\%$	X_3/g
1	55	35	0.9
0	50	30	1.0
-1	45	25	1.1

2 结果与讨论

2.1 响应面优化法设计方案及结果

以黏度 Y 为响应值,采用响应面回归进行数据分析,根据分析结果导出的17组试验配方分别进行制浆试验,并测定黏度。水煤浆优化试验设计及结果见表3。由表3可知,中心试验(运行序11、12、14、16)的平均黏度为1975 mPa·s。

2.2 数学模型的建立和方差分析

根据试验结果,以测得的黏度为响应值,经回归

拟合响应值与三因素之间的关系。得到二次多项回归方程为: $Y = 21180.00 - 516.25X_1 + 145.00X_2 - 546.25X_3 - 257.50X_1X_2 - 15.00X_1X_3 - 132.50X_2X_3 - 81.50X_1^2 - 224.00X_2^2 + 213.50X_3^2$ 。

表3 响应面分析试验设计及结果

标准序	运行序	$X_1/\%$	$X_2/\%$	X_3/g	$Y/(\text{mPa} \cdot \text{s})$
6	1	55	30	0.9	2370
13	2	50	30	1.0	2690
11	3	50	25	1.1	1550
2	4	55	25	1.0	1310
7	5	45	30	1.1	2160
8	6	55	30	1.1	1270
10	7	50	35	0.9	2930
12	8	50	35	1.1	1550
3	9	45	35	1.0	2830
5	10	45	30	0.9	3200
14	11	50	30	1.0	1810
15	12	50	30	1.0	1950
4	13	55	35	1.0	1110
16	14	50	30	1.0	2020
9	15	50	25	0.9	2400
17	16	50	30	1.0	2120
1	17	45	25	1.0	2000

对模型进行方差分析,结果见表4。

表4 黏度回归方程的方差分析

参数	平方和	自由度	均方	F 检验值	P 检验值	显著性
模型	5435000	9	603900	8.10	0.0058	极显著
X_1	2132000	1	2132000	28.61	0.0011	极显著
X_2	168200	1	168200	2.26	0.1767	不显著
X_3	2387000	1	2387000	32.03	0.0008	极显著
X_1X_2	265200	1	265200	3.56	0.1012	
X_1X_3	900.00	1	900.00	0.012	0.9156	
X_2X_3	70225.00	1	70225.00	0.94	0.3640	
X_1^2	27967.37	1	27967.37	0.38	0.5595	
X_2^2	211300	1	211300	2.83	0.1361	
X_3^2	191900	1	191900	2.58	0.1526	
残差	521700	7	74522.14			
失拟项	61775.00	3	20591.67	0.18	0.9054	不显著
误差项	459900	4	115000			
总变异	5957000	16				

由表4可知,失拟项的P检验值 > 0.10,差异不显著,模型的F检验值为8.10,P检验值 < 0.05,差异性极显著,说明该模型与实际试验拟合较好,可用于水煤浆黏度的理论预测。一次项中 X_1 和 X_3 的

P检验值 < 0.05,差异性极显著, X_2 的P检验值 > 0.10,差异性不显著。3个因素对水煤浆黏度的影响大小依次为:分散剂 M-J 用量 > 12 μm 煤粉质量分数 > 6.5 μm 煤粉质量分数。

2.3 响应面分析

根据黏度的回归模型,进行响应面分析。将任一因素固定在零水平,可以得到体现另外2个因素及其交互作用影响的响应曲面及对应的等高线^[16],具体如图1~图3所示。

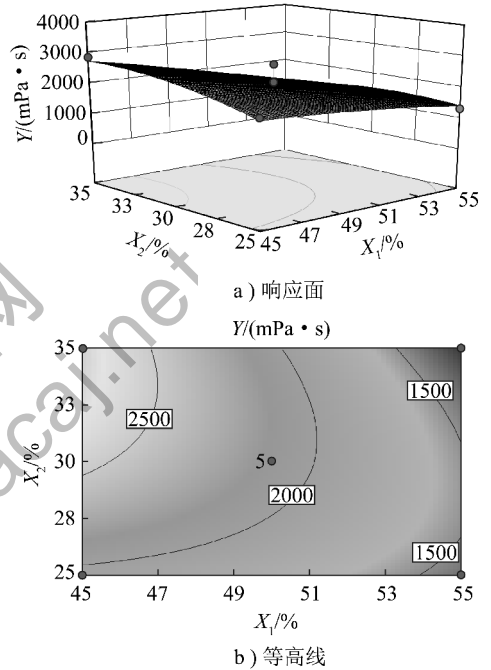


图1 12、6.5 μm 煤粉质量分数对黏度影响的响应面及等高线

由图1可知,6.5 μm 煤粉质量分数不变时,随着12 μm 煤粉质量分数的增大,水煤浆黏度减小。12 μm 煤粉质量分数不变时,随着6.5 μm 煤粉质量分数的增加,水煤浆黏度先增大后减小。可见12、6.5 μm 煤粉质量分数交互作用不明显。

由图2可知,12 μm 煤粉质量分数不变时,随着分散剂用量的增加,水煤浆黏度减小,分散剂用量增大到一定时,水煤浆黏度减小不明显。分散剂用量不变时,随着12 μm 煤粉质量分数的增大,水煤浆黏度减小。可见,12 μm 煤粉质量分数和分散剂用量交互作用不明显。

由图3可知,6.5 μm 煤粉质量分数不变时,随着分散剂用量的增大,水煤浆黏度减小,分散剂用量增大到一定值后,水煤浆黏度无明显变化。分散剂用量处于低水平时,随着6.5 μm 煤粉质量分数的

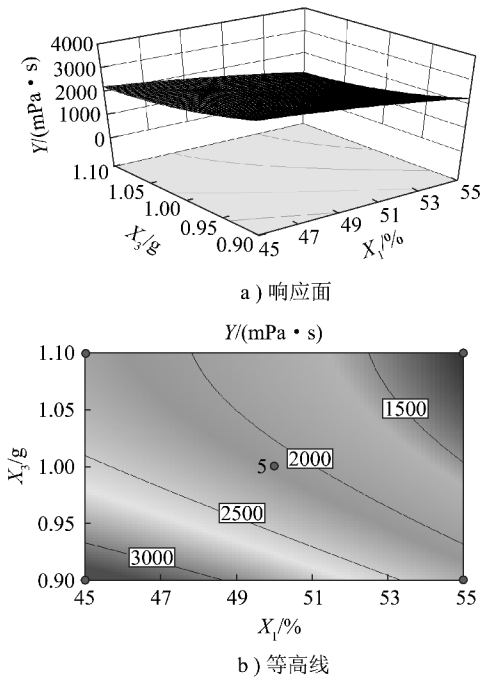


图2 12 μm 煤粉质量分数和分散剂用量对黏度影响的响应面及等高线

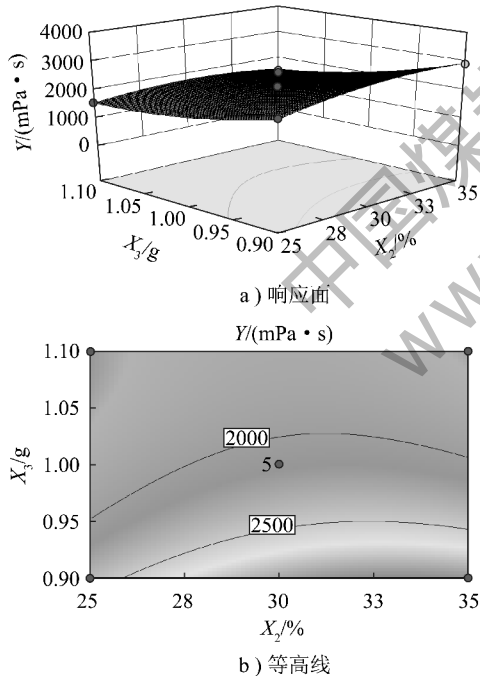


图3 6.5 μm 煤粉质量分数和分散剂用量对黏度影响的响应面及等高线

增加,水煤浆黏度先增加后减小。分散剂用量处于高水平时,随着6.5 μm 煤粉质量分数的增加,水煤浆黏度无明显变化。可见,分散剂用量和6.5 μm 煤粉质量分数交互作用明显。

综上所述,分散剂用量对水煤浆黏度影响最为显著,因为图2和图3中曲面较陡。6.5 μm 煤粉质

量分数对水煤浆黏度影响最不显著,因为图1和图3中曲面较缓。

2.4 最佳配方

为寻找最优配方,根据水煤浆性能要求,要求 $Y < 1200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, $45\% < X_1 < 55\%$, $25\% < X_2 < 35\%$, $0.9 \text{ g} < X_3 < 1.1 \text{ g}$ 。通过响应面优化程序,找到满足以上约束条件的19组配方,具体见表5。由表5可知,第一组配方的期望值最高,黏度较低,为最优配方,按第一组配方进行试验验证,做3组平行试验,验证结果见表6。由表6可知,12 μm 煤粉质量分数为55%,6.5 μm 煤粉质量分数为35%,分散剂用量为1.04 g时,水煤浆黏度均小于1200 mPa·s,达到试验要求,且比优化前(表3)黏度低。

表5 优化结果

序号	$X_1/\%$	$X_2/\%$	X_3/g	预测黏度	
				$Y/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	期望值
1	55.0	35	1.04	918.65	0.362
2	55.0	35	1.04	925.822	0.360
3	55.0	35	1.05	889.167	0.359
4	55.0	35	1.05	919.649	0.357
5	55.0	35	1.05	920.792	0.356
6	55.0	35	1.05	871.825	0.355
7	55.0	35	1.06	863.792	0.352
8	54.9	35	1.05	926.091	0.351
9	55.0	35	1.06	823.708	0.332
10	55.0	35	1.08	770.051	0.276
11	54.1	35	1.09	911.491	0.187
12	55.0	31	1.08	1169.96	0.074
13	55.0	25	1.09	1195.72	0.019
14	55.0	25	1.09	1196.45	0.018
15	55.0	25	1.09	1194.93	0.018
16	55.0	25	1.09	1194.64	0.018
17	55.0	25	1.10	1194.03	0.015
18	55.0	25	1.09	1197.34	0.012
19	55.0	25	1.10	1199.07	0.006

表6 验证优化结果

序号	$X_1/\%$	$X_2/\%$	X_3/g	$Y/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	
				预测值	试验值
1	55.0	35.0	1.04	918.65	1110.00
2	55.0	35.0	1.04	918.65	1060.00
3	55.0	35.0	1.04	918.65	1030.00
均值	55.0	35.0	1.04	918.65	1066.67

3 结论

1) 由于神府煤较难成浆,制得水煤浆黏度较大。通过 Design-expert 试验设计,在其他条件不变

的情况下,优化煤粉粒度级配和分散剂用量,使水煤浆黏度从 1975 mPa·s 降至 1066.67 mPa·s,进一步说明调整粒度级配和分散剂用量对于改善神府煤成浆性的可行性。

2)通过响应面分析,对 12、6.5 μm 煤粉质量分数和分散剂用量进行优化,寻找三因素的最佳组合配方。结果表明,12 μm 煤粉质量分数为 55%,6.5 μm 煤粉质量分数为 35%,分散剂用量为 1.04 g 时,水煤浆有较低黏度。

3)试验只分析了水煤浆浓度不变时,黏度较低的最佳因素配方。对神府煤进行低温改性,综合分析优化改性条件、粒度级配和分散剂用量,同时以黏度和浓度作为响应值进行考查,是今后的研究重点。

参考文献:

[1] 杨东杰,李旭昭,李会景,等.竹浆木质素高效分散剂在酚水水煤浆中的应用[J].华南理工大学学报,2014,42(2):1-6.

[2] Zhu Junfeng, Zhang Guanghua, Liu Guojun. 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.

[3] 吴国光,李建亮,孟献梁,等.煤岩组成与水煤浆成浆性能的关系研究[J].中国矿业大学学报,2009,38(2):209-213.

[4] 虞育杰,刘建忠,张传名,等.低挥发分煤的成浆特性和水煤浆流变特性[J].浙江大学学报:工学版,2011,45(2):335-340.

[5] Zhou Zhijun, Li Xiang, Liang Jiaming, et al. Surface coating improves coal-water slurry formation of Shangwan coal[J]. Energy

and Fuels, 2011, 25(8): 3590-3597.

[6] Sahoo B K, De S, Carsky M, et al. Rheological characteristics of coal-water slurry using microwave pretreatment: a statistical approach[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(1): 62-70.

[7] 高志芳,朱书全,黄波,等.粒度分布对提质褐煤水煤浆性能影响的研究[J].选煤技术,2009(1):1-5.

[8] 杨会民,王宁波,崔意华,等.粉体粒度对神府煤制备高性能水煤浆的影响[J].化肥设计,2013,51(3):15-18.

[9] 郝丽芳,王永刚,熊楚安,等.煤颗粒分布对油煤浆流变特性的影响[J].煤炭学报,2007,32(2):190-193.

[10] 杨东杰,郭闻源,李旭昭,等.不同相对分子质量对接枝磺化木质素水煤浆分散剂吸附分散性能的影响[J].燃料化学学报,2013,41(1):20-25.

[11] Zhou Mingsong, Yang Dongjie, Qiu Xueqing. Influence of dispersant on bound water content in coal-water slurry and its quantitative determination[J]. Energy Convers Manage, 2008, 49(11): 3063-3068.

[12] 余学海,刘建忠,赵卫东,等.一种优化煤成浆特性的方法[J].热力发电,2009,38(4):14-18.

[13] 王俊哲,王渝岗,方刚,等.基于 Alfred 模型提高神府煤水煤浆成浆性[J].煤炭科学技术,2013,41(12):117-119.

[14] 吴国光,李建亮,孟献梁,等.煤岩组成与水煤浆成浆性能的关系研究[J].中国矿业大学学报,2009,38(3):35-38.

[15] 彭芳刚,李绮丽,吴卫国,等.响应面法优化红莲外皮原花青素的提取工艺研究[J].现代食品科技,2013,29(6):1349-1354,1315.

[16] 董发明,白喜婷.响应面法优化超声提取杜仲雄花中黄酮类化合物的工艺参数[J].食品科学,2008,29(8):227-231.

(上接第 14 页)

跑浆现象,提高了棒磨机操作弹性,能有效稳定水煤浆浓度,使后续气化操作更为稳定。根据水煤浆提浓前后实测数据,测算全年甲醇增加产量,扣除多耗煤成本及新增运行成本,本项目每年为企业创造净利润 1309 万元。

参考文献:

[1] 何国锋,詹隆,王燕芳.水煤浆技术发展与应用[M].北京:化学工业出版社,2012.

[2] 于海龙,赵翔,周志军,等.煤浆浓度对水煤浆气化影响的数值模拟[J].中国动力工程学报,2005,25(2):217-220.

[3] 崔意华.压力、煤浆浓度、氧煤比对水煤浆气化的影响[J].化肥设计,2010,48(5):23-26.

[4] 段清兵.分级研磨低阶煤高浓度水煤浆制备技术与应用[J].煤炭科学技术,2012,40(10):113-115.

[5] 段清兵,何国锋,王国房,等.低阶煤制备高浓度水煤浆新技术[J].煤质技术,2009(5):41-43.

[6] 杜小茹,李光美,黄欣,等.水煤浆技术以及难制浆煤种成浆性的提高途径[J].煤炭技术,2010,29(1):176-178.

[7] 何国锋,段清兵,王国房,等.一种低阶煤制备高浓度水煤浆的方法:中国,200710188396.7[P].2010-07-14.

[8] 张雪艳,仇汝臣.水煤浆制备系统提浓改造[J].小氮肥,2014,42(2):15-16.

[9] 谢冰,张勇.德士古水煤浆加压气化的几个重要影响因素[J].内蒙古石油化工,2014(5):55-56.

[10] 王鼎,李辉,刘丽娜,等.提高水煤浆气化有效气成分的途径[J].大氮肥,2013,36(1):15-17.

[11] 官长平,吴翠平,高志芳,等.低变质程度煤配煤制浆的试验研究[J].选煤技术,2009(2):6-8.

[12] 李寒旭,陈芳林.提高低变质程度煤成浆性能的研究[J].煤炭科学技术,2002,30(4):1-5.

[13] 尉迟唯,李宝庆,李文,等.混合煤制浆对水煤浆性质的影响[J].燃料化学学报,2004,32(1):31-36.

[14] 刘乐利.气化的水煤浆配浆提浓工程应用[J].煤炭加工与综合利用,2012(6):52-53.

[15] 杨军红.低阶煤分级研磨制浆工艺技术在我厂的应用[J].中氮肥,2013(1):11-13.