全国中文核心期刊 矿业类核心期刊 《CAJ-CD 规范》执行优秀期刊一

转化利用

二元体系油煤浆常温常压流变特性的研究

赵宝明1,王开明1,赵鹏2

(1. 辽宁科技大学 理学院,辽宁 鞍山 114044;2. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院,北京 100013)

摘要:配制油煤浆的溶剂为一种石油副产品和循环溶剂的掺混体,与传统的循环溶剂差 异较大,研究了常温常压条件下各因素对这类油煤浆粘度的影响规律,分析了二元掺混体系 溶剂的流变特性、剪切速率、温度以及溶胀对油煤浆粘度的影响规律。试验结果表明:油煤浆 的粘度随溶剂粘度的增大而增大,温度对浆体的粘度影响较大,粘度随温度升高而降低,通过 对试验数据的数学回归,建立了一定温度范围内粘度随温度变化的定量关系式。

关键词:液化;油煤浆;数学回归;流变特性

中图分类号:TQ529 文献标识码:A 文章编号:1006-6772(2010)04-0035-03

油煤浆是整个煤炭液化过程中最关键的物料, 对后续工程的稳定运转极其重要,它的制备和特定 条件下的储存、运输,与流变特性密切相关,其粘度 变化是油煤浆输送系统涉及到的一个重要参数。 有的学者曾论述了影响油煤浆粘度变化的可能因 素^[1-7],由于笔者研究考察的对象与传统的循环溶 剂性质有很大的差异,因此,针对煤液化配制过程 中粘度的可能变化情况,常温常压下研究了各因素 对油煤浆粘度的影响规律,为掌握油煤浆在输送和 反应体系的流变特性奠定基础。

1 试验部分

1.1 试验用原料

选用一种低变质程度的烟煤,破碎至 0.165 mm, 100 ℃真空干燥至 *M*_{ad}小于 3% 后备用,煤质分析见 表 1。

轰 1	煤样的	1工业分析	折与元	麦分析
AC ·	//K11FH:			25 21 1/

工业分析/%							
$M_{\rm ad}$	A _d	$V_{ m daf}$	C _{daf}	$\mathrm{H}_{\mathrm{daf}}$	N _{daf}		O_{daf}
2.77	4.92	40.21	81.94	5.28	0.87	0.71	11.2

选用一种石油副产品(简称 A 油),与循环溶剂 掺混配制油煤浆,循环溶剂与 A 油相关物理性质见 表2。 表2 溶剂的相关物理性质

	粘度/mPa・s	. 4	萃取物质量分析/%		
作品	(40 °C)	d_{20}	HS	THFI	
循环溶剂	a	0.9758	100	-	
A 油	180	1.0034	99.827	0.173	

依次用正己烷,四氢呋喃分别对循环溶剂和 A 油进行索氏抽提萃取,循环溶剂中 100% 为正己烷 可溶物(HS),A 油中 99.827% 为 HS,另有少量的四 氢呋喃不溶物(THFI)。

1.2 试验仪器

德国 HaakeVT550 型旋转粘度仪,日本岛津粒 度分析仪 SA - CP4L。

1.3 试验方法

粘度仪转子的顶部和底部均有凹槽以减少端 效应,旋转时产生的气泡存留在底部凹槽内,顶部 凹槽可容纳过量的样品。将样品加入转桶中,桶外 循环油加热,最高不超过 100 ℃,开启转子,稳定后 的数值为试验温度下油煤浆的粘度值。

粒度分布分析仪为日本岛津粒度分析仪 SA - CP4L,通过光学系统检测粒子的光学浓度,采用重 力和离心沉降法获得物料的粒度分布。

收稿日期:2008-12-15

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)课题:钠米粉底连续有序可控暴发性成核制备新技术(2003AA320130) 作者简介:赵宝明(1956—),女,辽宁本溪人,副教授,现从事物理学方面的研究。E – mail:baomingz@126.com

2 结果与讨论

2.1 溶剂流变特性的讨论

40 ℃时测试了循环溶剂,A 油掺混体系在不同 剪切速率下的粘度变化如图1 所示。



图 1 不同体系溶剂在 40 ℃时的流变曲线

由图 1 可见,循环溶剂的粘度最低,二元溶剂的 粘度随 A 油掺混量的增加而增加,在 40 ℃时粘度 最大差值为 50 mPa・s,这是因为与循环溶剂相比, A 油是一种高粘物质,40 ℃粘度高达 180 mPa・s, 导致掺混体系粘度增加。

从图1中还能看出,循环溶剂、二元溶剂的粘度 基本不随剪切速率的变化而变化,表现出牛顿流体 的显著特性。

2.2 剪切速率对油煤浆粘度的影响

选用工艺上常用的45%油煤浆作为研究对象, 其中二元溶剂体系中A油掺混量10%,油煤浆的表 观粘度随剪切速率的变化规律如图2,图3所示。 从图2、图3中明显看出,随剪切速率的增加粘度逐 渐降低而后趋于稳定。这是因为油煤浆是由煤粉 颗粒分散于溶剂中形成的一种悬浮体系,油煤浆分 散体系中的液相和固相构成一种空间结构,静止状 态下,粒子或分子按照平衡位置随机排列,当剪切 速率增大并超过一定数值时,粒子或分子开始按照 剪切力方向排列,原有的结构被破坏,粘度逐渐降低,剪切速率进一步增加时,由于此时结构趋于稳定,因此粘度变化不大。试验条件下,剪切速率的增加只改变体系粘度的大小,不改变粘度的变化趋势。



图 2 不同温度下油煤浆粘度的变化



图 3 不同温度下二元体系油煤浆粘度的变化

2.3 温度对油煤浆粘度的影响

试验考察了温度为40,50,60,70,80 ℃时浓度 为45%的2种体系油煤浆粘度随温度的变化,如图 2和图3所示。从图2、图3中可知,温度对油煤浆 的粘度影响很大,温度升高粘度降低,其中10%A 油掺混的二元体系表现出对温度的高敏感性。

一整套实验数据剪应力(τ)和剪切速率(τ),根 据指数律方程 $\tau = kr^{n}$,由 ln τ 和 lnr 绘制曲线图,对 试验温度范围内的数据按照最小二乘法进行线性 回归,回归出的流变方程见表3。

表3 2种体系不同温度下的流变方程

て目体を	温度/℃					
个四种杀	40	50	60	70	80	
A 油掺混体系	$Y = 459.90 X^{0.817}$	$Y = 383.79 X^{0.958}$	$Y = 317 X^{0.955}$	$Y = 204.38 X^{0.935}$	$Y = 126.65 X^{0.9696}$	
45%油煤浆	$Y = 361.51 X^{0.8854}$	$Y = 154.78 X^{0.955}$	$Y = 107.79 X^{0.9519}$	$Y = 68.03 X^{0.9739}$	$Y = 54.37 X^{0.9694}$	

随着温度升高,2种体系流变方程中的流变指数 n 逐渐趋于 1,说明油煤浆体系由假塑型流体向 牛顿型流体转变,A油二元体系变化点在 50 °C,溶 剂体系变化点也在 50 °C,且相同温度下体系的稠度 系数 $K_{=\pi} > K_{\#\eta}$,即 $\eta_{=\pi} > \eta_{\#\eta}$,此结论与前面粘度 分析一致。

在常温常压条件下,煤浆的粘度随温度增加而 降低,煤浆中溶剂的粘度也随温度的升高而降低, 煤浆的粘度与煤浆中溶剂粘度变化趋势一致。

转化利用

%

·全国中文核心期刊 矿业类核心期刊 《CAJ-CD 规范》执行优秀期刊

2.4 溶胀对煤浆粘度的影响

图 4 为循环溶剂体系原煤和溶胀 4 h 的煤粒度 微分分布,图 5 为二元溶剂体系原煤和溶胀 4 h 的 煤粒度微分分布,从图 2 中可以看出溶胀前后颗粒 粒径的变化趋势。总体来说溶胀后煤粒粒径增大, 图中曲线向粒径增大的方向移动,变化最大最明显 的粒径范围为 20~50 μm,溶胀后 20~50 μm 范围 的颗粒明显减少,50~80 μm 范围的颗粒明显增加, 另外溶胀后 80~200 μm 范围的颗粒也有所增长。



图 4 循环溶剂体系煤粒溶胀前后粒度微分分布



图 5 二元溶剂体系煤粒溶胀前后粒度微分分布

对于2种不同体系而言,溶胀有较大差别。循 环溶剂体系颗粒的溶胀更为明显,溶胀前后粒径差 别更大,该体系下煤粉颗粒溶胀较为剧烈,而二元 溶剂体系中煤粒溶胀较为缓和。

溶胀后,煤粒中的小分子溶出,大小分子重排, 小分子的流动性增强,改变煤粒的微孔结构。溶胀 后的样品反复用无水乙醇浸泡清洗,再用清水清 洗,最后置于真空干燥箱中100℃干燥2h,制备分 析样品。原煤及溶胀煤的比表面积和平均粒径分 布见表4。溶胀后煤粒比表面积下降,平均粒度增 加。表4分析数据表明,与二元溶剂体系相比,溶胀 后循环溶剂体系的比表面积和平均粒度变化更为 明显,进一步验证了循环溶剂体系中煤粒溶胀较为 剧烈。

表 4 原煤及溶胀煤的比表面积和平均粒径分布

14. 7. 10 14	比表面积/	$(m^2 \cdot g^{-1})$	平均粒度/μm		
体杀名称	溶胀后	溶胀前	溶胀前	溶胀后	
循环溶剂体系	0.142	0.109	63, 573	76.604	
二元溶剂体系	0.106	0.104	73.702	74.907	

3 结 论

(1)循环溶剂和 A 油掺混的二元溶剂是牛顿型 流体, A 油掺混量增加, 二元溶剂的粘温特性变差, 表现出对温度的高敏感性。

(2) A 油掺混 10% 的二元溶剂体系和循环溶剂 体系,45%浓度的油煤浆粘度随剪切速率增加逐渐 降低趋于稳定。

(3)温度升高油煤浆粘度降低,其中A油掺混 的二元体系表现出对温度的高敏感性,应用最小二 乘法回归出试验体系油煤浆的流变方程。50℃是 试验油煤浆体系由假塑性流体向牛顿流体转变的 温度点。

(4)由煤粒在溶剂中溶胀前后的粒度分析可 知,溶胀后煤粒粒径增大,煤粒所占体积增大,进而 增大煤浆的有效体积浓度,导致油煤浆表观粘度增 加。煤粒溶胀后比表面积下降,平均粒径增加。与 循环溶剂体系比较,A油掺混的二元溶剂体系溶胀 较为缓和。

参考文献:

- Tsutsumi A, Yoshida K. Rheological Behaviors of Coal solvent Slurries [J]. Energy and Fuel, 1986, 65 (7): 906 – 909.
- [2] Cohen A, Richon D. Rheological Properties of Coal Powder + Solvent + Nitrogen to 653 K for Two Different Coals
 [J]. Fuel, 1986, 65(1):117 - 121.
- [3] Sakaki T, Shibata M, Hirosue H. Effect of Coal Rank on Rheological Behavior of Coal – solvent Slurries During Heating[J]. Energy and Fuel, 1995 (9):314-318.
- [4] Deng C R, Nio T, Sanada Y et al. Relationship Between Swelling of Coal Particles and Apparent Viscosity of Slurry During Coal Liquefaction for Akabira Coal/creosote Oil Slurry System[J]. Fuel, 1989,68(9):1134-1139.
- [5] 高晋生,常鸿雁,张德祥.煤直接液化中煤浆黏度变化 研究进展[J].煤炭转化,2003,26(3):21-26.
- [6] 舒歌平.煤炭液化技术[M].北京:煤炭工业出版社, 2003,118-122.
- [7] 韩文煜,常鸿雁,张德祥,等.油煤浆黏温特性的初步 研究[J].煤炭转化,2003,26(4):51-54.

(下转第 48 页)

- [4] Nielsen H P, Frandsen F J, Dam Johansen K, et al. The implication of chlorine – association corrosion on the operation of biomass – fired boiler[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2000(26):283 – 298.
- [5] 索娅,张建民,屈星星,等. 能源作物与传统生物质热重实 验的对比研究[J]. 洁净煤技术,2007,13(2):55-58.
- [6] 张鸿波,张增贵,董平.生物质型煤燃烧特性的研究 [J].洁净煤技术,2002,8(3):37-39.
- [7] 张永发,谢克昌,张国杰.高硫煤加氢热解脱硫研究 [J].化学工程,2006,34(4):55-59.
- [8] H. Chen, B Li, J Yang. Transformation of sulfur during pyrolysis and hydropyrolysis of coal [J]. Fuel, 1998, 77(6): 487-493.
- [9] Oztas Yurum. Pyrplysis of Tuskish Zonguldak bituminous coal part I effect of mineral matter [J]. Fuel, 2000, 79(10):1221-1227.

The emission characteristics of H₂S during co-pyrolyzing of biomass and coal

DONG Xin-guang¹, ZHANG Ge-rui², CHENG Shi-qing¹

(1. Boiler Dept, Shandong Electric Power Research Institute, Jinan 25002, China;
2. Huaneng Huangtai Power Plant, Jinan 250100, China;
3. Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Four kinds of biomass (wheat stalks, corn stalks, cotton stalks and wood dust) and anthracite coal, bituminous coal were co-pyrolyed to study the rules of H_2S releasing. Gas Chromatogram (GC) and Mass Spectrum (MS) were used to test the H_2S release during co-pyrolyzing, influencing factors including co-pyrolyzing temperature and biomass proportion were investigated. The results show that H_2S released from blends co-pyrolyed is earlier than coal, more H_2S separate out at a lower temperature. There is a turning point of co-pyrolyzing temperature, the effecting condition is absolutely different lower and higher than that temperature.

Key words: H2S; releasing characteristic; blends of biomass; coal; co-pyrolyzing

Study on rheological properties of coal oil mixture of binary system at normal temperature and atmosphere

ZHAO Bao-ming¹, WANG Kai-ming¹, ZHAO Peng²

(1. School of Science, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114044, China;

2. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: A petrolium by-product different from traditional recycle solvent were chosen for COM preparation. Some influencing factors for viscosity change of COM were studied under normal temperature and atmosphere. Study the influencing law of rheological property, shear rate, temperature and swelling of binary system on the COM viscosity. The results show that viscosity of COM increases with increasing of solvent viscosity. Apparent viscosity decreases with temperature increasing, and the relation equation of viscosity-temperature is established by analysis and regression of experimental data.

Key words: liquefaction; coal oil mixture; mathematical regression; rheological properties