

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 °C 真空干燥至 M_{ad} 小于 3% 后备用, 煤质分析见表 1。

表 1 煤样的工业分析与元素分析

工业分析/%			元素分析/%				
M_{ad}	A_d	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{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

样品	粘度/ $mPa \cdot s$ (40 °C)	d_{20}^4	萃取物质量分析/%	
			HS	THFI
循环溶剂	17	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 °C, 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: 纳米粉底连续有序可控爆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 °C 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。

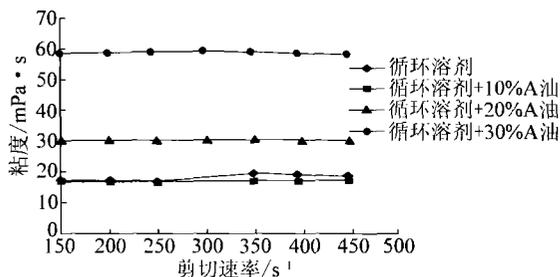


图 1 不同体系溶剂在 40 °C 时的流变曲线

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 °C 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 °C 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%,油煤浆的表现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。

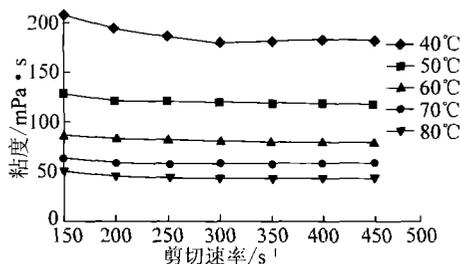


图 2 不同温度下油煤浆粘度的变化

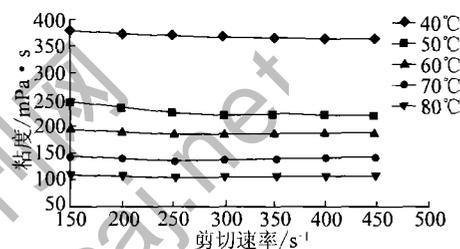


图 3 不同温度下二元体系油煤浆粘度的变化

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 °C 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($\dot{\gamma}$),根据指数律方程 $\tau = k\dot{\gamma}^n$,由 $\ln\tau$ 和 $\ln\dot{\gamma}$ 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

不同体系	温度/°C				
	40	50	60	70	80
A 油掺混体系	$Y = 459.90X^{0.817}$	$Y = 383.79X^{0.958}$	$Y = 317X^{0.955}$	$Y = 204.38X^{0.935}$	$Y = 126.65X^{0.9696}$
45% 油煤浆	$Y = 361.51X^{0.8854}$	$Y = 154.78X^{0.955}$	$Y = 107.79X^{0.9519}$	$Y = 68.03X^{0.9739}$	$Y = 54.37X^{0.9694}$

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 $K_{二元} > K_{溶剂}$,即 $\eta_{二元} > \eta_{溶剂}$,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。

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4h的煤粒度微分布,图5为二元溶剂体系原煤和溶胀4h的煤粒度微分布,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。

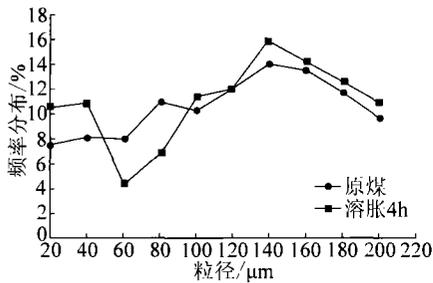


图4 循环溶剂体系煤粒溶胀前后粒度微分布

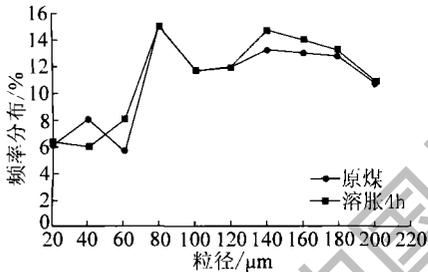


图5 二元溶剂体系煤粒溶胀前后粒度微分布

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 %

体系名称	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		平均粒度/ μm	
	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:

- [1] 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, Hirose 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)

