

# 不同粒度煤基纳米碳氢燃料理化性质分析

杜善周<sup>1</sup>,王丽萍<sup>2</sup>,原铎<sup>2</sup>,杨磊<sup>2</sup>,叶涛<sup>3</sup>

(1.国能准能集团有限责任公司 内蒙古自治区 鄂尔多斯 010300;2.中国神华哈尔乌素露天煤矿, 内蒙古自治区 鄂尔多斯 010300; 3.三易(海南)新材料有限公司,海南 海口 570100)

**摘要:**采用同步热分析仪、量热仪、表面张力测定仪以及黏度测定仪等分析手段对不同粒度的煤基纳米碳氢燃料进行了理化性质分析,研究了常规水煤浆与纳米颗粒影响下液态燃料的黏性、密度、表面张力等物性参数变化规律以及不同粒度纳米碳氢燃料热解行为。结果表明,随纳米化程度的提高,纳米碳氢燃料浆体的相对密度、黏度以及表面张力呈逐渐增大趋势,浆体具有良好的抗团聚性能以及剪切变稀特性。TG-DSC 试验表明,相对于常规水煤浆,0.8~1.2 μm 的浆体放出热量(不含矿物质转化)提升了约 20%,为煤粉纳米化过程的赋能提供依据。

**关键词:**煤基纳米碳氢燃料 理化性质

**中图分类号:**TQ536 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2024)S2-0182-05

## Physicochemical property analysis of coal-based nano carbon-hydrogen fuel with different particle sizes

DU Shanzhou<sup>1</sup>, WANG Liping<sup>2</sup>, YUAN Duo<sup>2</sup>, YANG Lei<sup>2</sup>, YE Tao<sup>3</sup>

(1. Guoneng Zhunneng Group Co., Ltd., Erdos 010300, China; 2. China Shenhua Halwusu Open-pit Coal Mine, Erdos 010300, China; 3. Sanyi (Hainan) New Materials Co., Ltd., Haikou 570100, China)

**Abstract:** The physicochemical properties of coal-based nano carbon-hydrogen fuel with different particle sizes were analyzed by means of synchronous thermal analyzer, calorimeter, surface tension tester and viscosity tester. Studied the changes in physical properties such as viscosity, density, and surface tension of liquid fuels under the influence of conventional coal water slurry and nanoparticles, as well as the pyrolysis behavior of different particle sizes of nano carbon hydrogen fuels. The results show that the relative density, viscosity and surface tension of the nano carbon-hydrogen fuel slurry gradually increase with the increase of the degree of nano crystallization, and the slurry has good anti agglomeration performance and shear thinning characteristics. The TG-DSC experiment shows that, compared to conventional coal-water slurry, the heat released by the slurry of 0.8—1.2 μm (excluding mineral conversion) has increased by about 20%, providing a basis for the empowerment of the coal powder nanoparticle process.

**Key words:** coal-based nano carbon-hydrogen fuel; physicochemical property

## 0 引言

基于我国富煤、贫油、少气的能源赋存状况<sup>[1]</sup>,煤炭高效清洁利用成为国家能源安全重大战略,煤炭利用主要集中在燃烧、焦化、气化、液化等领域<sup>[2-5]</sup>,其中燃煤占煤炭消耗的 60%以上,“双碳”背景下煤的清洁燃烧引起人们的高度重视<sup>[6]</sup>。早期研究主要集中在粉煤燃烧效率和污染物排放等方面<sup>[7-8]</sup>,至 20 世纪 80 年以后,人们对水煤浆燃烧技术产生较大兴趣,水煤浆制备、浆体的稳定性、流动

性以及燃烧特性等方面有了较快的发展<sup>[9-11]</sup>。在水煤浆用煤方面,随优质动力煤资源的减少,人们不断将研究目标转向低阶煤,研究热点包括低阶煤制备浓度高、黏度低、流变性好等的水煤浆,在分级研磨<sup>[12-13]</sup>、粒度级配<sup>[14-15]</sup>、添加剂种类和数量<sup>[16-17]</sup>等取得显著进展,总体达到国际领先水平。

近年来,随纳米技术发展,人们不断将纳米制备与流体燃料结合,提出纳米流体燃料的概念。国家能源投资集团准能集团公司积极开展煤基特种燃料研究,成功制备出单分散性良好的煤基纳米碳氢燃

收稿日期:2023-08-29;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.23082903

作者简介:杜善周(1968—),男,陕西米脂人,博士。E-mail:736832900@qq.com

引用格式:杜善周,王丽萍,原铎,等.不同粒度煤基纳米碳氢燃料理化性质分析[J].洁净煤技术,2024,31(S2):182-186.

DU Shanzhou, WANG Liping, YUAN Duo, et al. Physicochemical property analysis of coal-based nano carbon-hydrogen fuel with different particle sizes[J]. Clean Coal Technology, 2024, 31(S2): 182-186.

料(Coal-Based Nano Carbon-Hydrogen Fuel, CCF), 浆体平均粒度降低到 450 nm 左右, 具备纳米碳氢燃料附氢赋能条件。前期研究与实践表明, 利用自产煤加工制备的纳米碳氢燃料, 具有颗粒度小、表面活性高, 灰、硫含量较低, 进入锅炉后燃烧充分、燃尽率高、底渣排放量较低、节能效果显著等特点。

相对于常规水煤浆燃料而言, 当固体颗粒达到纳米层级, 无论是纳米粉体还是纳米流体, 其固有的性质将发生质的变化, 即纳米碳氢燃料的稳定性、流变性、燃烧性具有特殊的规律, 相关研究国内外均未见报道。以准格尔矿区黑岱沟露天矿低阶煤为原料, 采用专有技术制备分散较好的煤基纳米碳氢燃料, 研究了常规水煤浆与纳米颗粒影响下液态燃料的粘性、密度、表面张力等物性参数变化规律; 研究不同粒度纳米碳氢燃料热解行为, 为煤粉纳米化过程的赋能提供依据。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原料

1 个粉煤样品和 6 个液体样品见表 1。

表 1 试验样品

序号	名称	样品量/kg	样品编号
1	粉煤	10	—
2	浆样(75 μm)	5	1 号
3	浆样(3~5 μm)	5	2 号
4	浆样(1.8~2.2 μm)	5	3 号
5	浆样(0.8~1.2 μm)	5	4 号
6	浆样(22 μm)	5	5 号
7	浆样(50%纳米碳氢燃料)	5	6 号

表 3 煤样元素分析

元素分析/t%					$Q_{net,d}/(MJ \cdot kg^{-1})$	$Q_{b,ad}/(MJ \cdot kg^{-1})$	$Q_{gr,d}/(MJ \cdot kg^{-1})$
$C_{daf}$	$H_{daf}$	$O_{daf}$	$N_{daf}$	$S_{t,d}$			
75.01	4.91	17.98	1.41	0.69	18.95	19.34	19.67

表 4 煤灰成分分析

质量分数										
$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$K_2O$	$Na_2O$	$P_2O_5$	$TiO_2$	$SO_3$	MnO
40.51	48.56	1.70	2.38	0.20	0.41	0.16	0.18	1.28	1.88	0.02

### 2.2 浆样基础分析

#### 2.2.1 煤样粒径分析

不同粒径浆样粒径分布图如 1 所示, 样品粒径 D10、D50、D98 见表 5 和表 6。从图中可以看出细粒径纳米碳氢燃料呈单峰分布。从表中可以看出, 1~4 号样品中位径分别为 39.242、4.404、1.944、1.428 μm。并且从表 5 和表 6 数据可以看出, 样品中位径没有太大变化, 即样品没有明显的团聚产生, 说明纳米碳

### 1.2 分析表征方法

煤的工业分析方法按照 GB/T 212-2008(煤的工业分析方法)进行。采用充氮干燥箱及智能工业分析仪测试煤的水分( $M$ )、灰分( $A$ )、挥发分( $V$ )和固定碳( $F_c$ )4 个分析项目指标; 采用 X 射线荧光光谱分析仪进行煤灰成分分析; 采用 5E-CHN2200 元素分析仪和 CLS-2 型库仑测硫仪进行 C、H、N、S、O 元素分析; 采用 Ta SDT Q600 同步热分析仪、量热仪、表面张力测定仪、NXS-4C 型水煤浆粘度测定仪对纳米碳氢样品的发热量、表面张力、黏度等进行基础分析。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 煤样基础分析

#### 2.1.1 煤样工业分析

表 2 为收到煤样的工业分析, 从表中可以看出煤样属于中高灰分煤, 固定碳含量低于 45% 属于低固定碳煤, 焦渣特征指数为 2, 焦渣特征为黏着。

表 2 煤样工业分析

工业分析/%					CRC *
$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$V_d$	$F_{Cd}$	
2.04	33.50	38.75	25.77	40.73	2

#### 2.1.2 煤样元素分析

煤样元素分析见表 3, 煤样属于中等发热量煤。

#### 2.1.3 煤样灰成分分析

煤样灰成分分析见表 4, 从表中可以看出  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  等酸性组分含量较高,  $CaO$ 、 $Fe_2O_3$  等碱性组分含量较低。

氢燃料有着很好的抗团聚性能。

#### 2.2.2 浆样黏度分析

图 2 为不同粒径样品表观粘度, 相同剪切速率下随粒径降低粘度明显增加, 0.8~1.2 μm 样品表现出了良好的剪切变稀的特性。

#### 2.2.3 浆样发热量测定

表 7 为常规水煤浆与 50% 纳米碳氢燃料热值对比, 从表中可以看出, 常规水煤浆干燥基高位热值发

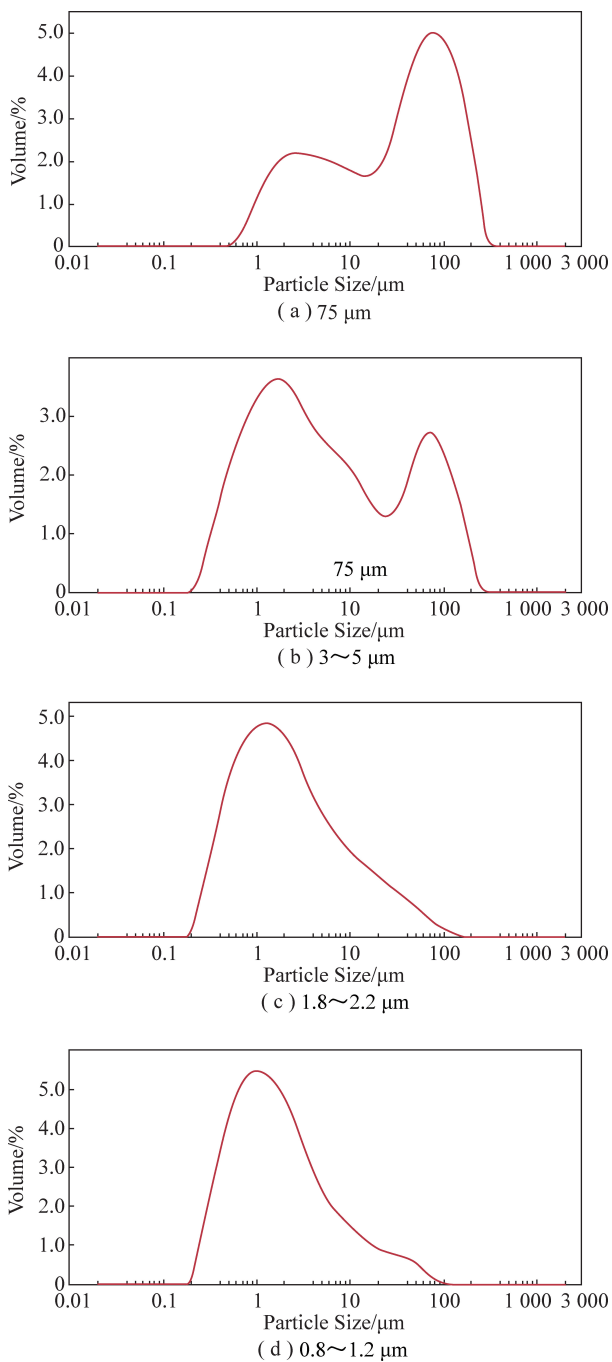


图 1 不同浆样粒径分布

热量为 22.159 MJ/kg, 纳米碳氢燃料热值为 25.924 MJ/kg, 纳米碳氢燃料热值相对于常规水煤浆燃料热值提升了约 17%。

表 5 样品粒度分布

样品粒径/ $\mu\text{m}$	D10/ $\mu\text{m}$	D50/ $\mu\text{m}$	D98/ $\mu\text{m}$
75	2.084	39.242	148.560
3~5	0.677	4.404	89.534
1.8~2.2	0.496	1.944	17.057
0.8~1.2	0.453	1.520	11.042

表 6 样品粒度分布 (第二次, 半个月后测量)

样品	D10/ $\mu\text{m}$	D50/ $\mu\text{m}$	D90/ $\mu\text{m}$	D98/ $\mu\text{m}$
0.8~1.2 $\mu\text{m}$	0.496	1.428	4.28	15.46

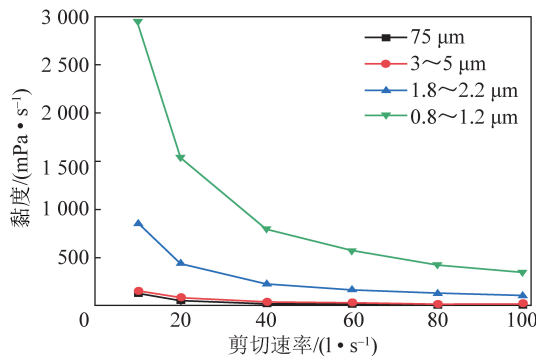


图 2 不同浆样表观黏度

表 7 常规水煤浆与 50% 纳米碳氢燃料热值对比

样品	$Q_{b,ad}/(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$Q_{gr,d}/(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
5 号 (常规水煤浆)	10.994	22.159
6 号 (50% 纳米碳氢燃料)	12.989	25.924

### 2.2.4 浆样表面张力分析

液体通过喷嘴产生射流可以将连续相的大块液体雾化成大量分散小液滴, 气液接触面积快速增加, 能够有效强化传质传热和化学反应。表面张力对于液体分散有着至关重要的影响; 表 8 为不同粒径浆样的表面张力, 随粒径的减小, 浆体的表面张力逐渐增大, 浆体表面张力增大一定程度影响浆体的雾化, 因此需要通过一定的添加剂进行改善。

表 8 不同浆样表面张力

样品粒径/ $\mu\text{m}$	表面张力/ $(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
75	74.7
3~5	76.0
1.8~2.2	83.6
0.8~1.2	91.6

### 2.2.5 浆样固含量分析

浆样放置 1 个月, 通过简单机械搅拌后测其固含量, 从表 9 可以看出, 常规水煤浆产生不可逆的团聚, 导致固含量降低, 稳定性较差, 而纳米碳氢燃料随粒径降低, 稳定显著提高。中位径位于 0.8~1.2  $\mu\text{m}$  纳米碳氢燃料样品几乎未发生沉降, 性质稳定。

表 9 浆样固含量

样品粒径/ $\mu\text{m}$	固含量/%
75	43.44
3~5	45.56
1.8~2.2	48.03
0.8~1.2	49.75

### 2.2.6 浆样密度分析

表 10 为浆样相对密度分布,从表中可以看出随浆样粒径降低,相对密度逐渐增加。

表 10 浆样相对密度分布

样品粒径/ $\mu\text{m}$	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
75	1.105 7
3~5	1.136 8
1.8~2.2	1.186 2
0.8~1.2	1.234 6

### 2.3 浆样同步热分析 (TG-DSC)

不同粒径浆样在空气气氛下的失重曲线如图 3 所示,相对应的 DSC 曲线如图 4 所示。从图中 3 可

以看出,曲线整体失重量接近。在 0~140  $^{\circ}\text{C}$  不同粒径样品失重速率有差距,0.8~1.2  $\mu\text{m}$  在低温时失重速率最快,其他几种粒径样品比较接近。

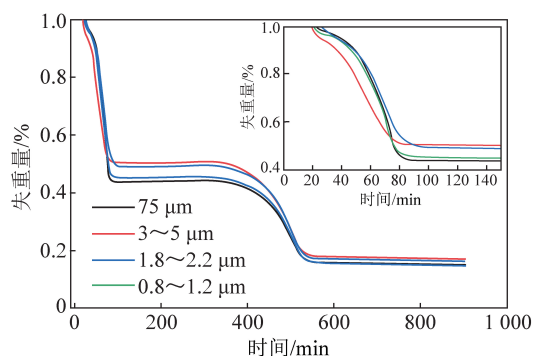


图 3 浆样升温过程中失重曲线

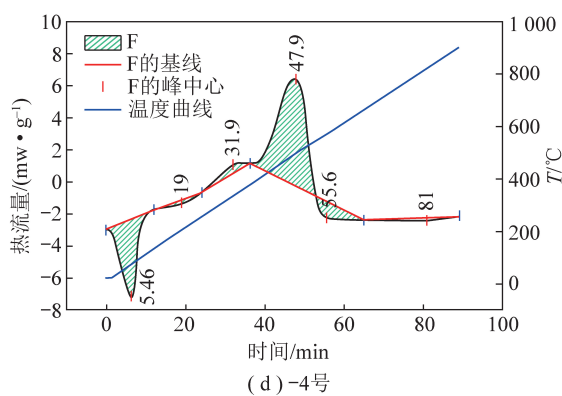
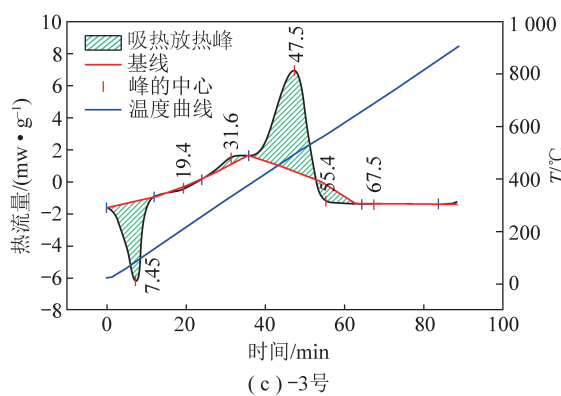
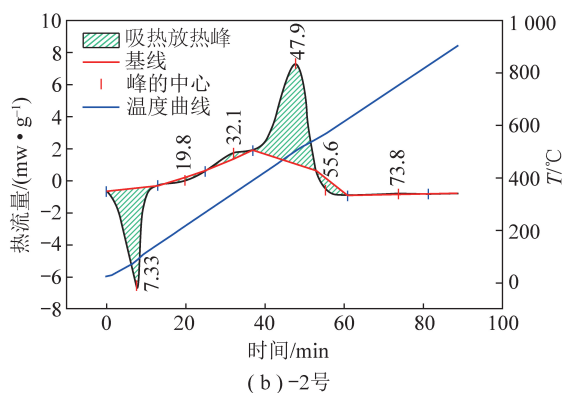
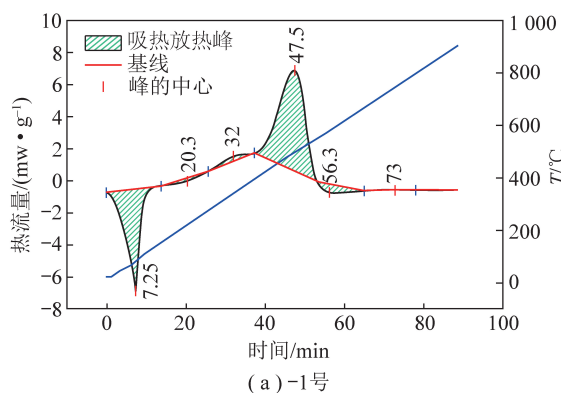


图 4 浆样随升温过程中 DSC 曲线

从表 11 可以看出,不同粒径样品 DSC 曲线出峰情况比较接近,相应的峰面积不同。DSC 曲线中

一共出现了 6 个峰,其中正峰为放热,负峰为吸热。70  $^{\circ}\text{C}$  左右的吸热峰为外在水分挥发,200  $^{\circ}\text{C}$  为内在

表 11 不同吸附峰面积大小

粒径/ $\mu\text{m}$	70 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$	360 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$	热量	
							(含矿物质转化)	(不含矿物质转化)
75	-24.48	-1.38	1.93	47.24	-3.79	0.45	19.96	23.31
3~5	-24.71	-1.25	2.37	47.92	-3.82	0.77	21.28	24.32
1.8~2.2	-21.56	-0.89	2.67	48.94	-4.73	-0.47	23.96	29.16
0.8~1.2	-19.02	-1.47	3.12	49.57	-6.01	-2.18	24.01	32.20

注:放热/吸热量单位为 DSC 数据积分得到,为面积的大小

水以及煤中小分子化合物的挥发的吸热峰。360 ℃ 左右为煤吸附样产生的放热峰,500 ℃ 左右的峰为燃烧放热峰。600 和 700 ℃ 的小峰主要为煤中矿物质转变、碳酸盐分解的峰。

由于浆体固含量略有差异,折算后整体发热量对应的峰面积数据见表 12。

表 12 折算后整体放出热量相对量

粒径/ $\mu\text{m}$	140 ℃ 固含量 (根据热重数据计算)/%	放热量(含矿物质转化)	放热量(不含矿物质转化)
75	43.7	45.68	53.34
3~5	45.1	47.18	53.92
1.8~2.2	48.8	49.10	59.75
0.8~1.2	50.0	48.02	64.40

注:放热/吸热量单位为 DSC 数据积分得到,为面积的大小

### 3 结 论

1) 粒径分布图显示,随纳米化程度的增加,纳米碳氢燃料的粒度分布逐渐趋于均匀。粒径为 0.8~1.2  $\mu\text{m}$  的纳米碳氢燃料浆体放置半个月后中位粒径基本无变化,放置 1 个月几乎未发生沉降,说明浆体有着良好的抗团聚性以及稳定性。

2) 随粒度的减小,纳米碳氢燃料浆体的相对密度、粘度以及表面张力呈现逐渐增大的趋势。粒径为 0.8~1.2  $\mu\text{m}$  的纳米碳氢燃料浆体表现出了良好的剪切变稀的特性。

3) 量热仪试验表明,纳米碳氢燃料发热量为 25.924 MJ/kg,相比常规水煤浆 22.159 MJ/kg 提升了约 17%。TG-DSC 试验表明,不同粒径浆样在空气气氛下 TG 曲线整体失重量接近,DSC 曲线出峰情况比较接近,但相应的峰面积不同。根据浆体固含量,折算整体发热量表明:随纳米化程度的增加,浆体整体放出热量显著增加。相对于常规水煤浆,0.8~1.2  $\mu\text{m}$  的浆体发热量(不含矿物质转化)相对于常规水煤浆提升了约 20%,进一步证明纳米化过程的“赋能”作用。

### 参考文献:

[1] WANG X S, TANG Y G, WANG S Q, et al. Clean coal geology in China: Research advance and its future[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2020, 7(2): 299-310.

[2] 王晓帅,唐跃刚,马腾达,等.燃煤过程中有害矿物质的迁变行为研究进展[J].煤炭科学技术,2021,49(9):207-219.

[3] 蔡力鑫. 焦化终温对煤炭焦化过程中相变特征的影响[J]. 山

从表中可以看出,随纳米化程度的增加浆体整体放出热量显著增加。相对于常规水煤浆,0.8~1.2  $\mu\text{m}$  的浆体放出热量(含矿物质转化)提升了约 5.1%,0.8~1.2  $\mu\text{m}$  的浆体放出热量(不含矿物质转化)提升了约 20%,这也进一步证明纳米化过程的赋能作用。

西化工,2020,40(6):112-114.

[4] 吕友军,金辉,李国兴,等.基于超临界水气体制氢的煤炭利用技术研究进展[J].煤炭学报,2022,47(11):3870-3885.

[5] 李海军,张小彬,王兴宝,等.煤直接液化溶剂研究述评[J].煤炭学报,2022,47(10):3791-3804.

[6] 谭波,宋华,司硕,等.煤炭清洁燃烧技术及工程应用[J].煤炭科学技术,2022,50(S2):393-402.

[7] 牛芳,刘鹏中,王鹏涛,等.多通道逆喷旋流煤粉燃烧特性及  $\text{NO}_x$  排放试验研究[J].煤炭科学技术,2021,49(4):142-148.

[8] 朱书骏.煤/半焦富氧预热燃烧特性及  $\text{NO}_x$  排放特性试验研究[D].北京:中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所),2019.

[9] 徐彤,何国锋,李磊.水煤浆制备、应用现状及其新进展[J].洁净煤技术,2021,27(6):42-52.

[10] 宫伟力,谢天,赵世娇,等.高压水射流粉碎技术制备水煤浆超细煤粉[J].煤炭科学技术,2016,44(1):210-215,171.

[11] 李磊,孙海勇,何国锋,等.超细颗粒对高浓煤浆成浆特性的影响研究[J].煤质技术,2021,36(5):57-62.

[12] 苏鑫.分级研磨制浆工艺在内蒙古易高煤化科技有限公司的应用[J].矿产综合利用,2021(2):58-62.

[13] 王文伟,杜善明,关丰忠,等.分级研磨制浆工艺在神华新疆化工有限公司的应用[J].煤化工,2018,46(6):11-14.

[14] 毛成龙.三峰级制备高浓度水煤浆成套技术及工业化应用[J].煤炭科学技术,2018,46(S2):259-263.

[15] 王建军,常宣.间断级配高浓度水煤浆制备技术应用研究[J].煤炭工程,2022,54(2):89-92.

[16] 朱书全,邹立壮,黄波,等.水煤浆添加剂与煤之间的相互作用规律研究 I.复合煤颗粒间的相互作用对水煤浆流变性的影响[J].燃料化学学报,2003,31(6):519-524.

[17] 邹立壮,朱书全,支献华,等.不同水煤浆添加剂与煤之间的相互作用规律研究——分散剂用量对水煤浆流变特性的影响(IV)[J].中国矿业大学学报,2004,33(4):370-374.