

# 水煤浆分散剂研究进展

李 果<sup>1</sup>, 乔军强<sup>1</sup>, 芦海云<sup>2</sup>

(1. 国能神东煤炭集团有限责任公司, 陕西 榆林 719300; 2. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211)

**摘要:**水煤浆气化和燃烧技术是洁净煤技术的重要组成部分,提高水煤浆质量对实现煤炭资源的清洁高效利用具有重大的环境和经济价值,其中水煤浆分散剂是影响制备水煤浆质量的主要因素之一,开发新型高效的水煤浆分散剂一直是研究的热点。以腐植酸磺酸盐和木质素磺酸盐为代表的常规分散剂具有明显的制浆成本优势,但水煤浆浆体的稳定性较差且表观黏度较高,不适合长时间存储或长距离运输;以萘型和聚羧酸型为代表的分散剂在上述两方面显著优于前2种,但吨浆成本较高,虽然通过几种分散剂的复配可以在一定程度上弥补上述不足,但利用化学改性提高分散剂性能的研究从未间断,如增加羧基、羟基、磺酸基等亲水性官能团或聚合接枝不同结构类型的侧链结构的方式以增强分散剂性能。通过分析上述研究成果,发现虽然一段时间内水煤浆分散剂仍以复配型的木质素型和萘型分散剂为主,但利用低成本的改性剂对聚羧酸型和非离子型分散剂进行改性是未来的研发重点,有望实现高性能低成本分散剂的突破,此外,利用改性天然产物或废弃物获得水煤浆分散剂也是重要的研究方向,具有一定的环保和循环经济意义。

**关键词:**水煤浆;分散剂;分散机理;化学改性;疏水性

**中图分类号:**TQ53;TK9

**文献标志码:**A

**文章编号:**1006-6772(2021)05-0052-08

## Advances on the coal water slurry dispersants

LI Guo<sup>1</sup>, QIAO Junqiang<sup>1</sup>, LU Haiyun<sup>2</sup>

(1. Shendong Coal Group Co., Ltd., Yulin 719300, China; 2. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

**Abstract:** Coal-Water Slurry (CWS) gasification and combustion technology is an important part of clean coal technology. High quality CWS has great environmental and economic value for realizing the clean and efficient utilization of coal. The CSW dispersant is one of the main factors affecting the CWS quality. The development of new and efficient CWS dispersant has always been a research hotspot. The conventional dispersants such as lignin based and humic acid sulfonate dispersants have obvious cost advantages with poor stability and high apparent viscosity, which is not suitable for long-time storage or long-distance transportation. Meanwhile, the dispersants such as naphthalene and poly carboxylic acid based are superior to the first two in viscosity reduce of CWS with a high cost. The combination method that mixes the above dispersants together at a certain proportion is effective to make up the shortage caused by one dispersant. However, the attempt to improve the performance of dispersant by chemical modification is uninterrupted, such as adding hydrophilic functional groups as carboxyl, hydroxyl and sulfonic groups and grafting different side chain structure to the main structure of dispersant. In this paper, these achievements were reviewed. The analysis shows that lignin and naphthalene based dispersants are dominated in the CWS market, but the modification of poly carboxylic and nonionic dispersants with low cost modifier is the focus of future research and development, which is expected to achieve a breakthrough in high-performance and low-cost dispersants. In addition, the use of natural products and its waste to prepare CWS dispersants is also a competitive direction in the view of environmental protection and circular economy.

**Key words:** coal-water slurry; dispersant; dispersion mechanism; chemical modification; hydrophobicity

## 0 引 言

水煤浆作为一种原料或燃料主要用于气化炉和

锅炉,而且随着煤制甲醇、煤制烯烃和煤制乙二醇等煤化工技术的发展,水煤浆用作气化炉原料的市场规模越来越大;由于作为代油燃料具有低成本和低

收稿日期:2020-08-22;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.20082201

作者简介:李 果(1986—),男,河南遂平人,工程师,硕士。E-mail:10030737@chnenergy.com.cn。通讯作者:芦海云,高级工程师,博士,研究方向为洁净煤技术。E-mail:luhaiyun1984@163.com

引用格式:李果,乔军强,芦海云.水煤浆分散剂研究进展[J].洁净煤技术,2021,27(5):52-59.

LI Guo, QIAO Junqiang, LU Haiyun. Advances on the coal water slurry dispersants [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27 (5): 52-59.



移动阅读

NO<sub>x</sub>排放的特点,也受到锅炉市场的青睐<sup>[1]</sup>。水煤浆无论是作为气化原料还是锅炉燃料都需要具备较好的流动性和稳定性,易于泵送和雾化,而影响其上述性能的主要因素有煤质<sup>[2-3]</sup>、粒度分布<sup>[4]</sup>和化学添加剂<sup>[5]</sup>,化学添加剂主要包括分散剂和稳定剂,其中分散剂最为关键,这是因为水煤浆分散剂普遍具有亲水基和疏水基,其分子链上的疏水基与煤粒表面相结合,亲水基朝向水,使得煤更容易润湿,从而降低浆体黏度,提高浆体流动性;而且分散剂可以在煤表面形成水化膜,在静电斥力和/或空间位阻效应的作用下,促使煤粒更好地分散于水中,煤粉之间无法团聚。因此,分散剂对制备高性能水煤浆具有重要作用,特别是近年来大量成浆性较差的低阶煤(主要是褐煤、不黏煤和长焰煤)被用于制备水煤浆,要求分散剂对浆体具有更好的降黏和保持稳定性的作用。

## 1 水煤浆分散剂种类与分散机理

水煤浆分散剂种类很多,大体可分为离子型和非离子型,其中非离子型主要是聚氧乙烯醚类、非离子脂肪族类和一些天然产物类;离子型又分为阳离子型和阴离子型,阳离子型分散剂主要是人工合成的铵盐类,而阴离子型种类最多,阴离子型分散剂价格相对低,而阳离子型和非离子型分散剂价格较高,因此阴离子型是市场上用途广且用量大的主要分散剂,其主要包括木质素型、萘型、聚羧酸型等分散剂,本文主要介绍此类分散剂的研究进展和趋势,另外还介绍基于天然产物的环境友好型分散剂和利用废弃物改性制备分散剂的一些研究成果。

由于分散剂的功效与煤颗粒表面的化学性质密切相关,分散剂在煤表面的吸附可以影响颗粒间的空间位阻、静电作用<sup>[6-7]</sup>和亲水性,从而引起浆体流变特性的改变,因此,分散剂对煤表面化学性质的影响成为了研究重点,分散剂在不同煤种(不同O/C比)表面吸附性能的差异是导致分散性能不同的主要原因,如饱和和吸附量与浆体表观黏度具有很强的相关性,过量的分散剂反而导致浆体黏度的增大<sup>[8]</sup>,这说明分散剂结构与煤的结构存在一定的匹配关系。高变质程度的煤由于疏水性强,在分散剂的作用下往往有利于形成稳定的浆体,而当煤中的矿物含量和含氧量增大时,会增强煤的亲水性,使得更多的水分子吸附在煤表面,引起浆体黏度升高,需要分散剂来改善煤的表面性质调控其成浆性能,在此过程中,分散剂的功能主要体现在下述几个方面:

① 由于颗粒团聚会增加浆体的黏度,分散剂可以改

变煤表面的电荷数,从而增加浆体中颗粒之间的静电斥力,通过这种静电斥力阻止颗粒的团聚。离子型分散剂在提高浆体中煤颗粒的静电斥力方面能力突出,尤其是分散剂中的磺酸基和羧酸基类的官能团,能够显著提高浆体的Zeta电位<sup>[9]</sup>。如表1所示,随着分散剂的加入,浆体的Zeta电位显著增加,浆体的黏度开始降低,脂肪酸分散剂使得浆体Zeta最高,但浆体黏度反而升高,浆体黏度的变化趋势与Zeta电位变化趋势不完全一致,说明影响浆体黏度的因素不止Zeta电位,性能优异的分散剂要在多方面起作用。② 分散剂吸附在颗粒表面后,可以利用分散剂分子之间的空间位阻效应阻止颗粒的团聚,从而降低浆体的黏度,如长链聚羧酸中的亚甲基结构彼此可以形成空间位阻效应<sup>[11]</sup>,此外,在分散剂中接枝一些容易形成空间位阻效应的大分子结构,如环糊精<sup>[12]</sup>,也可以增强分散剂在水煤浆中的位阻效应。③ 分散剂可以改变煤颗粒表面的亲水或疏水性,从而影响煤表面对水分子的吸附与脱附,以此来调节浆体的黏度。具有两亲结构的分散剂,往往是疏水性的亚甲基和芳环结构与疏水性的煤表面相互作用,使得亲水性的羧基、甲氧基和磺酸基等官能团朝向水,从而调节煤表面的疏水性能。

表1 不同分散剂下浆体的Zeta电位和黏度<sup>[10]</sup>

Table 1 Zeta potential and apparent viscosity of CWS with different dispersants<sup>[10]</sup>

项目	无	聚羧酸	80%聚羧酸+ 20%脂肪酸	脂肪酸
Zeta/mV	-7.85	-8.05	-19.55	-55.26
黏度/(mPa·s)	3 200	305	190	688

## 2 分散剂研究现状

### 2.1 木质素型

木质素型分散剂主要是利用造纸工业的副产品(木质素磺酸盐或碱木质素)或其改性物作为水煤浆分散剂<sup>[13]</sup>,因来源广泛且价格低廉。在碱法造纸工艺中木质素分子发生桥键的断裂和聚苯丙烯单元的聚合,使得碱木质素的反应活性大大降低,但通过磺基化<sup>[14-16]</sup>、羧基化<sup>[17-18]</sup>、聚合反应<sup>[19]</sup>等化学改性的方法可以满足水煤浆制备的要求。磺化反应是改善碱木质素性能的简单有效的方法,对碱木质素进行氧化和羟甲基化有利于降低碱木质素的磺化反应条件<sup>[14]</sup>。磺化的竹浆黑液与丙烯酰胺反应制得的添加剂,在无烟火水煤浆浓度62%条件下,表观黏度低至139.2 mPa·s,析水率仅0.4%<sup>[20]</sup>。经虫漆酶/木聚糖酶活化的碱木质素,由于其结构中醚氧键

的断裂和去甲基化作用,有利于提高碱木质素磺甲基化反应(图1)的活性,并且得到的木质素磺酸盐分散性能有所提高<sup>[21]</sup>。通过聚合反应将酰胺基、羰基、羟基、醚基等亲水性基团引入木质素磺酸盐结构中,是目前木质素类分散剂的研发热点,木质素磺酸钠与丙烯酸进行接枝聚合得到的分散剂与萘型分散剂性能相当<sup>[22-23]</sup>;在木质素磺酸盐的苯环侧链上同时接枝聚醚长链和磺酸基团,不仅提高了木质素磺酸盐的水溶性,而且增强了其电荷密度,有利于降低水煤浆的黏性、增强浆体的负电性<sup>[24]</sup>。

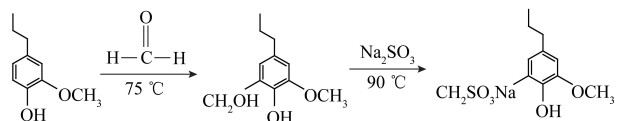


图1 木质素模型化合物的磺甲基化反应

Fig.1 Sulfomethylation of lignin model compound

以脂肪族化合物为改性剂对碱木质素进行改性制备水煤浆分散剂,其分散性能明显优于萘型分散剂,在相同的掺量下,成本可降低20%以上<sup>[25]</sup>。通过优化磺甲基化碱木质素与磺化丙酮甲醛的缩聚条件,制备的碱木质素基水煤浆分散剂(ALB),使难成浆的神华煤的最高制浆浓度达到64.4%,表观黏度仅为706 mPa·s。ALB在维持浆体稳定性方面同样优于萘磺酸甲醛缩聚物(SFC)<sup>[26]</sup>。若与羧甲基纤维素钠、十二烷基苯磺酸钠、三聚磷酸钠和硫酸亚铁进行复配,ALB还具有进一步提高神华煤成浆性能的潜力<sup>[27]</sup>。对碱木质素进行磺化和接枝亲水性侧链也能够达到提高分散剂性能的目的,尤其是分子量在31 500 g/mol时,分散剂作用明显优于萘型分散剂,这是由于分散剂与煤之间的 $\pi-\pi$ 相互作用避免了电荷之间的相互抵消,增强了静电斥力;而且亲水性官能团可以与水以氢键的形式,在煤表面构成稳定的水层,避免煤颗粒之间团聚<sup>[28]</sup>。

## 2.2 萘型

SFC是应用最广的萘型分散剂,价格略高于木质素型,调控SFC的缩合度和磺化度是改变分散性能的主要方法,SFC缩合度的增加可以增强其与高变质程度煤分子之间的结合力,有利于成浆,但由于与中低变质程度煤分子之间的位阻效应,结合力反而减小,SFC的缩合度有一最佳值<sup>[29]</sup>。利用固体酸催化萘磺酸的聚合反应,可以缩短反应时间,而且产物中聚合物的链长明显增长<sup>[30]</sup>。以苯乙烯马来酸酐、1-氨基萘磺酸和甲氧基聚乙二醇为原料进行聚合形成两性聚合物SMANP和SMANS,由于磺酸基

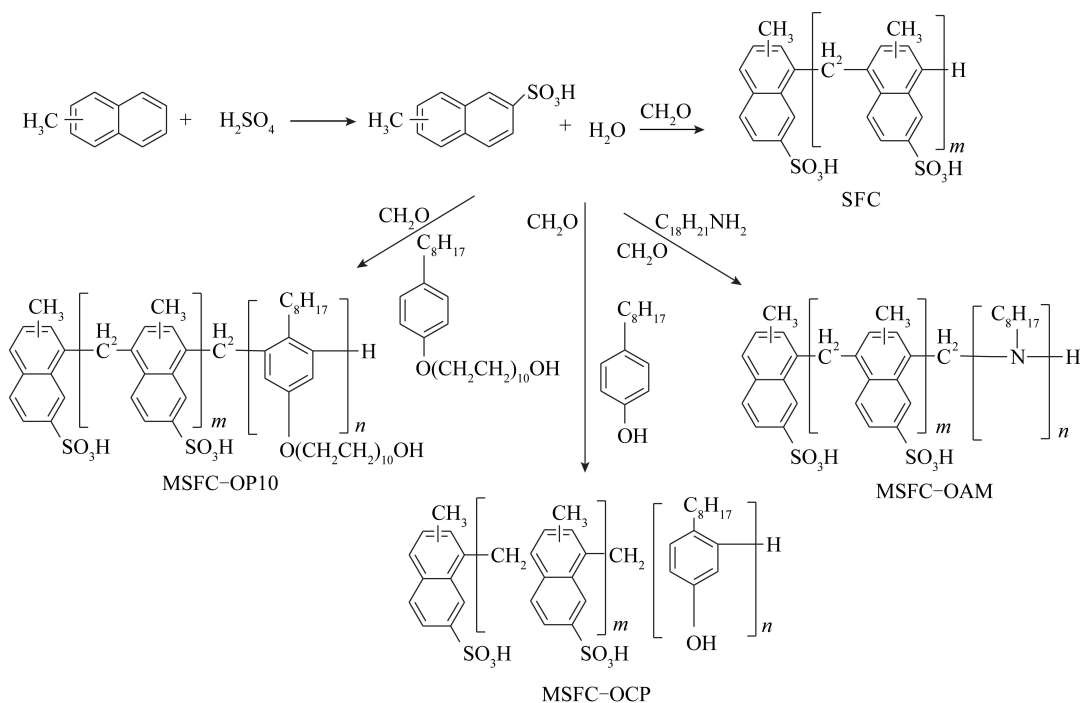
和羧基的静电阻力和聚乙二醇(PEG)带来的空间位阻效应使得分散剂在降低浆体黏度、改善稳定性方面效果显著,SMANP性能优于没有PEG片段的SMANS<sup>[31]</sup>。接枝改性SFC也是提高萘系分散剂性能的一种方式,通过接枝共聚可以增长支链,比如通过调控环氧乙烷与芳环单体的比例,可以获得不同链长的改性萘系分散剂<sup>[32]</sup>。如图2所示,分别利用辛基酚聚氧乙烯醚、辛基苯酚和硬脂胺对SFC进行改性,得到了MSFC-OP10、MSFC-OCP和MSFC-OAM,不仅提高了SFC的分子量,而且在SFC主链上分别引入大量的疏水亲油的基团,可以提高乳化沥青的稳定性,同时也有利于改善水泥的流动性<sup>[33]</sup>。

## 2.3 聚羧酸型

聚羧酸型分散剂是目前研究比较多且性能突出的一种水溶性高分子聚合物,因其分子量可控、结构易于设计可以满足不同性能的要求,使其分散性能优于传统的萘型和木质素型分散剂,浆体具有更好的流动性,而且对环境友好,用途更为广泛<sup>[34-36]</sup>,但价格相对较高。

其结构易于设计首先体现在通过引入官能团的类型与数量,可以调控聚羧酸型分散剂在煤表面的吸附性能、改善煤表面的亲水能力。吴晓华等<sup>[35]</sup>利用丙烯酸、聚乙二醇、对苯乙烯磺酸钠等乙烯基单体合成了一系列聚丙烯酸型分散剂,与工业应用广泛的萘型分散剂相比,聚丙烯酸系列分散剂可降低用量0.20%~0.45%,同时提高水煤浆浓度2%~5%。以甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(分子量2 000,聚合度为45)、甲基丙烯酸和甲基烯丙基磺酸钠为单体,过硫酸钠为引发剂,合成的聚羧酸分散剂对兖州煤的成浆效果好,这是由于羧基吸附于煤的表面,而磺酸基在煤表面表现出电负性,聚乙二醇结构中丰富的羟基使煤表面具有强的亲水性,此外,分散剂的空间位阻和静电排斥效应使得浆体表现出优良的稳定性<sup>[37]</sup>。聚氧乙烯醚单体通过与丙烯酸和丙烯酰胺聚合,得到梳状侧链结构的聚合物,再引入羧基与酰胺基团,可以使水煤浆浓度从65%提高到68%,表观黏度仅升高了223 mPa·s<sup>[12,38]</sup>。

其次,侧链结构、数量和长短侧链的比例对聚羧酸分散剂的性能同样起到关键作用<sup>[39-40]</sup>。通常短侧链的分散剂在煤表面表现出更好的吸附性能,以丙烯酸、聚苯乙烯磺酸钠和甲氧基聚乙二醇-丙烯酸酯合成的聚羧酸型分散剂,短侧链对增强分散剂吸附性能有利,而长侧链可以增大吸附层的厚度,适中的侧链长度(聚合度为11)可以使2者达到

图2 改性甲基 SFC 的方法<sup>[33]</sup>Fig.2 Chemical modification of methyl SFC<sup>[33]</sup>

平衡,从而使分散剂的性能最优。分散剂的主链和侧链的长度也存在一个合适的长度比,侧链长度主要通过影响煤表面的电荷密度和煤水界面的吸附性能来决定分散剂的性能<sup>[40]</sup>。以聚乙烯乙二醇-丙烯酸酯聚合物、对苯乙烯磺酸钠和丙烯酰胺为单体进行聚合,通过改变聚乙烯乙二醇的聚合度获得了不同侧链长度的梳状长链聚合物,侧链除了提供静电斥力的影响,长的侧链还可以提供较强的空间位阻效应<sup>[10]</sup>。将淀粉和甲氧基聚乙二醇分别作为侧链枝接在丙烯酸和苯乙烯磺酸钠为主链的聚合物上,得到了2种阴离子型分散剂(PC-St和PC1000),PC-St在神华煤的成浆性能上优于PC1000,这是由于煤表面对PC-St的饱和吸附量大,而且PC-St具有更强的静电斥力和对煤表面的润湿能力。此外,PC-St在煤表面的吸附层厚度为7.57 nm,可以提供有效的空间位阻,减少煤粉颗粒的团聚<sup>[41]</sup>。利用单宁酸分别与淀粉、聚氧乙烯醚和丙烯酸合成八爪鱼结构的分散剂,其中淀粉形成的八爪鱼结构能够提供更好的空间位阻和静电斥力作用,因此对水煤浆表现出较好的分散、降黏作用<sup>[42]</sup>。

聚羧酸类分散剂多以阴离子型为主,部分阳离子型分散剂性能也表现突出<sup>[43]</sup>,以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和二甲基二烯丙基氯化铵为侧链的聚羧酸型分散剂,比萘磺酸盐润湿性能更好,能显著提高浆体的稳定性<sup>[44]</sup>。

## 2.4 非离子型

聚氧乙烯醚(PEO)是研究最多的一类非离子型水煤浆分散剂,具有亲水/亲油性、分子量易调节、且受水质及煤中可溶物影响小等优点,也是价格最高的一类分散剂,水煤浆表观黏度的最低值出现在聚氧乙烯加成数( $EO$ )为60~100时,而且不同的烷基PEO对应的最佳 $EO$ 数不同,烷基碳原子数越多,对应的最佳 $EO$ 数越多,其中以壬烷基酚聚氧乙烯醚和十二烷基酚聚氧乙烯醚的成浆性能较好,加入量为0.4%~0.6%时,水煤浆黏度最低,随着分散剂用量的增加,浆体表观黏度呈升高的趋势<sup>[45-46]</sup>。通过与木质素磺酸钠复配,复配添加剂的分散性能优于壬基酚聚氧乙烯醚单体,浆体的析水率低且稳定性好<sup>[47]</sup>。

从天然植物中提取的非离子型表面活性物质 Saponin,其中的多糖(葡萄糖、半乳糖、木糖等)结构体现出亲水性,而其中的类固醇和萜类结构通过氧桥键连接,并表现出疏水性<sup>[48]</sup>。这种低成本、环境友好型的天然产物分散剂在成浆性能方面与十二烷基磺酸钠类分散剂性能相当,并且对浆体的燃烧特性和灰熔融温度没有影响<sup>[49]</sup>。Saponin分别与十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)和十二烷基磺酸钠(SDS)进行复配,复配的分散剂在煤水界面间更易形成单分子膜,单分子膜减弱了煤表面的疏水性,并且由于空间位阻的影响使得煤粉颗粒无法团聚,因此,复配的分散剂性能好于单组分分散剂;复配分散

剂中各组分的兼容性在很大程度上决定了煤浆的稳定性,CTAB-Saponin因在煤水界面间填充过程中的兼容性不好,形成的吸附层容易脱落,其性能不如SDS-Saponin<sup>[50]</sup>。

### 3 发展趋势

木质素型和萘型分散剂在生产使用中主要以复配优化为主,在化学改性方面,主要利用木质素和萘系同系物进行磺化反应、接枝改性和二者复合改性等。聚羧酸型分散剂因其结构和官能团易于调控,尤其是针对低阶煤,开发了一系列分散剂,优化了官能团种类和数量、侧链与主链的比例等因素<sup>[51]</sup>,系统考察了上述因素对水煤浆黏度和流动性的影响,但仍然无法彻底理解聚羧酸分散剂在煤和水之间的作用机理,需要继续探索聚羧酸化学结构,尤其是其官能团和长/短侧链对其在煤表面吸附作用的研究。

近几年利用废弃物和天然产物,如发动机机油、天然树脂和淀粉等的改性来制备分散剂的研究越来越多,与传统分散剂相比,有其独特的优势。如磺化的废弃发动机机油(SUEO)具有很好的分散和稳定作用,质量浓度为3.02 g/L时,水溶液表面张力只有34.64 mN/m,在同样的添加量下,SUEO的性能优于木质素磺酸钠和十二烷基磺酸<sup>[52]</sup>。以松香树脂、顺丁烯二酸酐和二乙醇酰胺为原料,经Diels-Alder加成反应和亲核取代反应合成了一种松香衍生物(MAD),与SFC分散剂相比,煤对MAD的吸附量远高于SFC,使得MAD对煤表面的润湿性优于SFC,这主要与MAD在煤表面的吸附形式有关,如图3所示,MAD在煤表面以直立的形式吸附,而SFC为平铺式形式吸附<sup>[53]</sup>;而且松香与马来酸酐和牛磺酸共聚合成的分散剂在降黏和稳定性能力都优于SFC<sup>[54]</sup>。

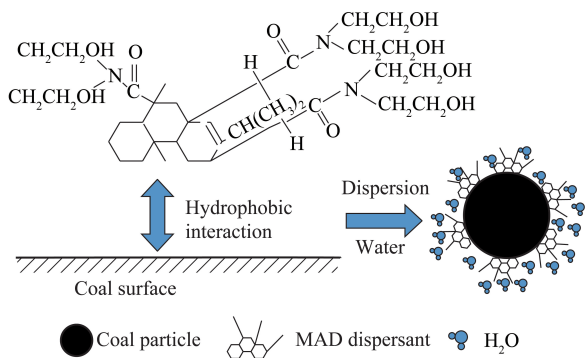


图3 MAD在煤表面的直立式吸附<sup>[53]</sup>

Fig.3 Vertical adsorption of MAD on coal surface<sup>[53]</sup>

淀粉是用来改性做分散剂最多的一种天然产物,通过对淀粉改性,得到淀粉磺酸盐、淀粉黄质化

合物和淀粉磷酸酯盐3种分散剂,3种分散剂的网状结构和空间位阻效应阻止了煤颗粒间相互接近,避免发生团聚,而且大量的—OH基团增加了煤表面的润湿性。但由于分散剂中有大量的疏水基团,导致性能不如萘型分散剂,而且分散剂中引入了S元素,在燃烧过程中会增加SO<sub>x</sub>的排放<sup>[55]</sup>。在淀粉结构上引入羧基、磺酸基等强静电斥力的基团,可以增加煤颗粒表面的电负性;而芳环结构的侧链可以增加空间位阻作用,使得煤颗粒不容易发生团聚<sup>[56]</sup>,在淀粉中引入苯基可以与煤中的疏水区通过π电子相互作用,形成卧式吸附<sup>[57]</sup>;利用阳离子淀粉与丙烯酸、苯乙烯磺酸钠进行接枝共聚,得到的分散剂可以在煤表面形成包裹环绕式吸附,具有多点锚固吸附的特点,可以形成致密的吸附膜<sup>[58]</sup>。

### 4 结语

虽然新的分散剂不断涌现,真正实现工业利用的还很少,这主要归因于新分散剂的成本普遍较高,水煤浆性能提高带来的效益无法抵消使用新分散剂导致的制浆成本增加。木质素型和萘型及其复配产品仍然具有较大的优势,并主导水煤浆分散剂市场。在此背景下,腐植酸型分散剂使用量越来越少,而且因其结构复杂,对其改性的研究也在逐年减少,结构和分子量更容易调控的聚羧酸型分散剂的研究开发工作越来越多,并有望大幅降低其成本;此外,由于环保要求越来越高,利用天然产物和废弃物的改性来制备水煤浆分散剂的研究也在逐年增加,虽然目前新开发的分散剂仍未解决煤种适用性的问题,但分散剂的开发应用将更加注重环保、经济和功效3方面的考量。

### 参考文献 (References):

- [1] LIU Jianzhong, WANG Ruikun, XI Jianfei, et al. Pilot-scale investigation on slurring, combustion, and slagging characteristics of coal slurry fuel prepared using industrial wasteliquid [J]. Applied Energy, 2014, 115: 309-319. 97.
- [2] 尉迟唯, 李保庆, 李文, 等. 煤质因素对水煤浆性质的影响 [J]. 燃料化学学报, 2007, 35(2): 146-154.  
YUCHI Wei, LI Baoqing, LI Wen, et al. Analysis of coal characteristics on the properties of coal water slurry preparation with different coal ranks [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(2): 146-154.
- [3] 刘兵, 田靖. 煤质对气流床煤气化的影响研究进展 [J]. 化工进展, 2012, 31(10): 2191-2196.  
LIU Bing, TIAN Jing. Progress in effects of coal properties on entrained-flow gasification [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(10): 2191-2196.

- [4] BOYLU F, DINÇER H, ATEŞOK G. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal-water slurries[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(4): 241-250.
- [5] WANG Chunyu, ZHAO Hui, DAI Zhenghua, et al. Influence of alkaline additive on viscosity of coal water slurry[J]. *Fuel*, 2019, 235(130): 639-646.
- [6] MUKHERJEE A, PISUPATI S V. Effect of additives on interfacial interactions for viscosity reduction of carbonaceous solid-water slurries[J]. *Fuel*, 2016, 180: 50-58.
- [7] MUKHERJEE A, ROZELLE P, PISUPATI S V. Effect of hydrophobicity on viscosity of carbonaceous solid-water slurry[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 137: 124-130.
- [8] ZHU Junfeng, WANG Pei, ZHANG Wanbin, et al. Polycarboxylate adsorption on coal surfaces and its effect on viscosity of coal-water slurries[J]. *Powder Technology*, 2017, 315: 98-105.
- [9] ZHOU Mingsong, QIU Xueqing, YANG Dongjie, et al. Physico-chemical behavior of sulphonated acetone-formaldehyde resin and naphthalene sulfonate-formaldehyde condensate in coal-water interface[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2009, 30(3): 353-360.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] LU Haiyun, LI Xiaofeng, ZHANG Cuiqing, et al.  $\beta$ -Cyclodextrin grafted on alkali lignin as a dispersant for coal water slurry[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 2019, 41(14): 1716-1724.
- [13] KONDURI M K R, FATEHI P. Alteration in interfacial properties and stability of coal water slurry by lignosulfonate[J]. *Powder Technology*, 2019, 356: 920-929.
- [14] OUYANG Xinping, KE Lixuan, QIU Xueqing, et al. Sulfonation of alkali lignin and its potential use in dispersant for cement[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2009, 30(1): 1-6.
- [15] ZHOU Mingsong, QIU Xueqing, YANG Dongjie, et al. High-performance dispersant of coal-water slurry synthesized from wheat straw alkali lignin[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(4): 375-382.
- [16] KONDURI M K R, FATEHI P. Adsorption and dispersion performance of oxidized sulfomethylated kraft lignin in coal water slurry[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 176: 267-275.
- [17] MATSUSHITA Y, YASUDA S. Preparation and evaluation of lignosulfonates as a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(4): 465-470.
- [18] BOYLU F, ATEŞOK G, DINCER H. The effect of carboxymethyl cellulose (CMC) on the stability of coal-water slurries[J]. *Fuel*, 2005, 84: 315-319.
- [19] NUGROHO PRASETYO E, KUDANGA T, ØSTERGAARD L, et al. Polymerization of lignosulfonates by the laccase-HBT (1-hydroxybenzotriazole) system improves dispersibility[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5054-5062.
- [20] 杨磊, 谢燕, 陈前林, 等. 竹浆黑液改性制取水煤浆添加剂的研究[J]. *煤炭技术*, 2016, 35(5): 301-303.
- YANG Lei, XIE Yan, CHEN Qianlin, et al. Study of CWS additive modified by bamboo pulp black liquor[J]. *Coal Technology*, 2016, 35(5): 301-303.
- [21] ZHOU Haifeng, QIU Xueqing, YANG Dongjie, et al. Laccase and xylanase incubation enhanced the sulfomethylation reactivity of alkali lignin[J]. *Sustainable Chemistry and Engineering*, 2016, 4: 1248-1254.
- [22] 戴财胜, 高旭丽. 木质素制神华煤水煤浆添加剂[J]. *煤炭学报*, 2012, 37(6): 1034-1038.
- DAI Caisheng, GAO Xuli. The synthesis of coal water slurry additive for Shenhua Coal from lignin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2012, 37(6): 1034-1038.
- [23] 宋军旺, 郭睿, 鹿凯, 等. 木质素磺酸钠的改性及应用研究[J]. *煤炭转化*, 2012, 35(4): 56-59.
- SONG Junwang, GUO Rui, LU Kai, et al. Study on modified sodium lignosulfonate and its application[J]. *Coal Conversion*, 2012, 35(4): 56-59.
- [24] 郭睿, 宋博, 郭煜, 等. 木质素磺酸盐接枝共聚物的合成及工艺优化[J]. *化工进展*, 2018, 37(5): 1962-1967.
- GUO Rui, SONG Bo, GUO Yu, et al. Synthesis and process optimization of lignosulfonate graft copolymer[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(5): 1962-1967.
- [25] 王国房. 碱木质素改性制备气水煤浆添加剂[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(4): 687-693.
- WANG Guofang. Study on additive preparation for gasification CWM by using behaved alkalinity liginin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(4): 687-693.
- [26] 陈晓梅, 刘明华, 刘以凡, 等. 马尾松碱木质素制备新型水煤浆分散剂及其性能研究[J]. *福建师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 29(3): 63-67.
- CHEN Xiaomei, LIU Minghua, LIU Yifan, et al. Study on performance of masson pine alkali lignin prepared as as dispersant of coal water slurry[J]. *Journal of Fujian Normal University(Natural Science Edition)*, 2013, 29(3): 63-67.
- [27] 邱芳梅, 方润, 程贤魁. 酶解木质素-磺化丙酮-甲醛缩聚物的合成与应用[J]. *纤维素科学与技术*, 2011, 19(2): 24-29.
- QIU Fangmei, FANG Run, CHENG Xiansu. Synthesis and properties of EH-Lignosulfonate acetone-formaldehyde as a dispersant of coal water slurry[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2011, 19(2): 24-29.
- [28] QIN Yanlin, YANG Dongjie, GUO Wenyuan, et al. Investigation of grafted sulfonated alkali lignin polymer as dispersant in coal-water slurry[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 27: 192-200.
- [29] 吴国光, 王晓春, 李启辉, 等. 水煤浆添加剂与煤分子结构匹配性能的研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2006, 35(4): 454-457.
- WU Guoguang, WANG Xiaochun, LI Qihui, et al. Study of the matching performance between additive of coal water slurry and coal molecular structure[J]. *Journal of China University*

- of Mining and Technology, 2006, 35(4):454-457.
- [30] 胡红梅, 马保国, 何柳. 萘系高效减水剂的优化合成与改性[J]. 武汉理工大学学报, 2005(9):38-41.  
HU Hongmei, MA Baoguo, HE Liu. Optimum synthesis and modification of naphthalene series super plasticizers[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2005(9):38-41.
- [31] HUANG Jing, XU Jun, WANG Dong, et al. Effects of amphiphilic copolymer dispersants on rheology and stability of coal water slurry[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(25):8427-8435.
- [32] 郭玉忠, 钱和强, 于冬勋, 等. 接枝改进萘系减水剂的研究[J]. 江苏建材, 2003(2):7-8, 18.  
GUO Yuzhong, QIAN Heqiang, YU Dongxun, et al. Study on improving naphthalene superplasticizer by link branches[J]. Building Materials of Jiangsu, 2003(2):7-8, 18.
- [33] SHEN Kaihua, WANG Yibo, WANG Yanshai, et al. A study on modified methyl naphthalene sulfonate formaldehyde condensates: Synthesis, structures and asphalt emulsification[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 357-360:1180-1188.
- [34] 张光华, 杨冬冬, 杜伦, 等. 两种不同羧酸单体的两性聚羧酸盐水煤浆分散剂的制备及性能对比[J]. 精细化工, 2020, 37(12):2474-2481, 2526.  
ZHANG Guanghua, YANG Dongdong, DU Lun, et al. Preparation and performance comparison of two amphoteric polycarboxylate salt coal slurry dispersants with different carboxylic acid monomers [J]. Fine Chemical, 2020, 37(12):2474-2481, 2526.
- [35] 吴晓华, 潘卫东, 杨纯. 聚丙烯酸系列水煤浆添加剂对3种煤的流动性能研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36(3):491-496.  
WU Xiaohua, PAN Weidong, YANG Chun. Study on the fluidity of poly acrylic CWS additives on three coal samples[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(3):491-496.
- [36] 朱军峰, 李元博, 王卓妮, 等. 聚羧酸盐在不同煤种成浆中的应用性能[J]. 陕西科技大学学报, 2014, 32(3):84-88.  
ZHU Junfeng, LI Yuanbo, WANG Zhuoni, et al. Study on application performance of polycarboxylate in different coal-water slurries[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2014, 32(3):84-88.
- [37] ZHOU Minsong, 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.
- [38] 马素德, 王岩, 赵利斌, 等. 新型聚羧酸系水煤浆添加剂的制备及其对水煤浆性能的影响[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2013, 32(6):17-20.  
MA Sude, WANG Yan, ZHAO Libin, et al. Novel polycarboxylate additive preparation and its effect on the properties of coal water slurry[J]. Journal of Xihua University (Natural Science), 2013, 32(6):17-20.
- [39] ZHU Junfeng, GAO Weichun, WANG Pei, et al. Dispersion performances and adsorption behavior of novel block polycarboxylate with hybrid side chains in coal-water slurry [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 594:124644.
- [40] ZHU Junfeng, WANG Pei, LI Yanbo, et al. Dispersion performance and mechanism of polycarboxylates bearing side chains of moderate length in coal-water slurries [J]. Fuel, 2017, 190:221-228.
- [41] ZHANG Guanghua, ZHU Niu, LI Yuanbo, et al. Influence of side-chain structure of polycarboxylate dispersant on the performance of coal water slurry [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 161:1-7.
- [42] ZHANG Kai, MA Jianzhong, LYU Bin, et al. Influence of "tentacle structure" on the properties of jellyfish-like 3D dispersants based on tannic acid for preparing high-concentrated coal-water slurry [J]. Fuel, 2020, 274:117860.
- [43] ZHU Junfeng, ZHANG Guanghua, MIAO Zhou, et al. Synthesis and performance of a comblike amphoteric polycarboxylate dispersant for coal-water slurry [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 412:101-107.
- [44] 张光华, 杨冬冬, 张万斌, 等. 阳离子单体对两性水煤浆分散剂性能的影响[J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(3):70-75.  
ZHANG Guanghua, YANG Dongdong, ZHANG Wanbin, et al. Effect of cationic monomer on properties of amphoteric coal water slurry dispersant [J]. Journal of Shaanxi university of Science and Technology, 2020, 38(3):70-75.
- [45] 苏毅, 王世兵, 朱书全. 烷基酚聚氧乙烯醚亲水链长度对水煤浆性能的影响[J]. 过程工程学报, 2011, 11(3):524-528.  
SU Yi, WANG Shibing, ZHU Shuquan. Effect of hydrophilic chain length on the coal-water slurry properties of alkylphenol polyoxyethylene ether [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(3):524-528.
- [46] 苏毅, 朱书全. 烷基酚聚氧乙烯醚水煤浆分散剂的成浆性能[J]. 煤炭学报, 2011, 36(8):1396-1400.  
SU Yi, ZHU Shuquan. Slurryability of single chain alkylphenol polyoxyethylene as coal water slurry dispersant [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(8):1396-1400.
- [47] 姚彬, 陈明青, 张玉荣. 壬基酚聚氧乙烯醚作水煤浆添加剂的性能研究[J]. 现代化工, 2013, 33(12):60-62.  
YAO Bin, CHEN Mingqing, ZHANG Yurong. Properties of nonylphenol polyethylene glycol ether as coal-water slurry additive [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 33(12):60-62.
- [48] MEHER J, DAS D, SAMAL A K, et al. Role of maceral composition on the formulation of concentrated coal-water slurry using a natural surfactant [J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 9:542-550.
- [49] DAS D, PANIGRAHI S, MISRA P K, et al. Effect of organized assemblies. Part 4. Formulation of highly concentrated coal-water slurry using a natural surfactant [J]. Energy and Fuels, 2008, 22(3):1865-1872.
- [50] DAS D, DASH 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.
- [51] LI Lian, ZHAO Linyan, WANG Yixi, et al. Novel dispersant with a three-dimensional reticulated structure for a coal-water slurry [J]. Energy Fuels, 2018, 32(8):8310-8317.

- [52] ZHANG Kang, JIN Li'e, CAO Qing. Evaluation of modified used engine oil acting as a dispersant for concentrated coal-water slurry[J]. Fuel, 2016, 175:202-209.
- [53] 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.
- [54] 李俊国, 刘晓桓, 朱军峰, 等. 松香基水煤浆分散剂的合成、应用及其吸附性能[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(3):90-94.  
LI Junguo, LIU Xiaohuan, ZHU Junfeng, et al. Synthesis, application and adsorption property of a dispersing agent based on rosin for coal water mixture [J]. Journal of Shaanxi university of Science and Technology, 2017, 35(3):90-94.
- [55] DAS D, DASH U, NAYAK A, et al. Surface engineering of low rank Indian Coals by starch-based additives for the formulation of concentrated coal-water slurry[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(2):1260-1268.
- [56] 朱姐, 张光华, 赵方. 新型改性淀粉水煤浆分散剂 SASP 的制备及性能[J]. 当代化工, 2019, 48(9):1979-1982.  
ZHU Niu, ZHANG Guanghua, ZHAO Fang. Preparation and performance of new modified starch-based coal water slurry dispersant SASP[J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(9):1979-1982.
- [57] 朱姐, 张光华. 苯基化疏水改性淀粉的合成及水煤浆分散性能[J]. 煤炭转化, 2020, 43(2):81-88.  
ZHU Niu, ZHANG Guanghua. Synthesis of benzylated hydrophobic modified starch and dispersion property of coal water slurry [J]. Coal Conversion, 2020, 43(2):81-88.
- [58] 朱姐, 张光华. 两性改性淀粉的合成及其水煤浆分散性能研究[J]. 煤化工, 2020, 48(1):23-29.  
ZHU Niu, ZHANG Guanghua. Study on amphoteric modified starch synthesis and its dispersion property of coal water slurry [J]. Coal Chemical Industry, 2020, 48(1):23-29.