

生物质水煤浆流变特性研究

邓 晖, 罗祖云, 林荣英, 林 诚

(福州大学 化学工程与技术研究所, 福建 福州 350108)

摘要:以福建无烟煤、水葫芦、添加剂等制备生物质水煤浆,研究了其流变特性。结果表明:添加3%~3.5%的水葫芦及1%的分散剂制得的生物质水煤浆粘度在 $0.8 \sim 1.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 之间,且稳定性较好。生物质含量提高,生物质水煤浆的粘度逐渐上升;分散剂含量为1%时,能够制得流变性较佳的生物质水煤浆;搅拌强度的增加能够使生物质水煤浆的粘度降低;当温度低于 60°C 时生物质水煤浆的粘度随温度升高而下降;当温度高于 60°C 时,生物质水煤浆的粘度随温度升高而上升。

关键词:生物质水煤浆;流变特性;无烟煤;水葫芦;分散剂

中图分类号:TQ536

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)03-0087-05

随着石油、天然气资源的急剧减少,开发以煤代油的新型洁净燃料已成为大势所趋。目前世界各国开发研制煤浆燃料,主要种类有:油煤浆、水煤浆、油水煤浆、甲醇煤浆、生物质水煤浆。已开发的各种煤浆一般都选用挥发分含量高、活性好的煤,文献上查到的生物质水煤浆是刘世义^[1]提出的利用工业上的污泥制煤浆。

福建煤炭储量98%均为挥发分低、灰熔点低、着火点高、燃烧性差、粉碎性强的低活性无烟煤,限制了其在福建省氮肥、水泥、陶瓷、玻璃、建材等工业中的直接应用。如何合理并有效地利用这些劣质煤,对发展福建地方经济乃至中国经济和环境保护都具有十分重要的意义。另外以生物质作为新能源的研究工作当前已成为国内外研究热点,也是国家的发展战略之一,生物质能开发利用技术则被认作是最有效的减碳手段,被列为“世界十大害草”之一的水生植物——水葫芦还亟待能源开发化利用。因此,提出利用水葫芦、福建无烟煤以及其它助剂制备新型生物质水煤浆,作为重油的替代品用于燃烧,以降低燃料成本,既提高无烟煤的燃烧活性又降低煤的用量,并且充分利用了生物质资源。

目前文献上查到刘世义提出的生物质水煤浆是利用工业上的污泥制煤浆,还没有利用水葫芦、秸秆等生物质制备生物质煤浆的研究报道。

考察了不同的煤种、分散剂种类及添加量、搅拌强度和温度等因素对生物质水煤浆流变特性的影响,以期制得粘度适中,稳定性良好的生物质水煤浆。

1 实验部分

1.1 样品制备

试验煤样采用福建3种不同产地的无烟煤:大田无烟煤(DT)、永安无烟煤(YA)、龙岩无烟煤(LY),煤样的工业分析和元素分析见表1。试验选用3种阴离子分散剂:聚苯乙烯磺酸钠(PSS)、亚甲基萘磺酸盐甲醛缩合物(NSF)、木质素磺酸钠(LS)。水葫芦在 120°C 下干燥24 h通过德国IKA-A11分析研磨机研磨,所得水葫芦粉状物作为生物质。将无烟煤用球磨机研磨至粒度小于 0.075 mm 占75%,称取无烟粉煤55%(质量分数),分散剂用量为整个试样的1%,将生物质按整个试样的2.5%、3%、3.5%掺入,其余为水,恒温 25°C ,搅拌速率为 1200 r/min ,搅拌时间为10 min,制得生物质

收稿日期:2010-03-30

基金项目:福建省科技厅青年人才项目资助(2006F3070)。

作者简介:邓晖(1983—),男,福建三明人,硕士研究生,主要从事可再生资源开发技术的研究。E-mail: denghui330@hotmail.com; 通讯作者:林荣英, E-mail: linry@fzu.edu.cn

水煤浆。

表1 煤样的工业分析和元素分析

煤种	工业分析/%					元素分析/%				
	FC_{ad}	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	V_{daf}	C_{ar}	H_{ad}	O_{ar}	N_{ad}	$S_{t,ar}$
DT	72.10	0.49	21.28	2.69	3.44	73.32	1.23	2.68	0.57	0.43
YA	80.19	0.71	13.72	2.48	2.90	80.98	1.40	2.47	0.64	0.08
LY	66.73	0.97	19.07	5.88	7.35	72.86	1.69	3.51	0.80	1.10

采用美国麦克 ASAP2020MP 物理吸附分析仪,利用不同相对压力条件下对应的吸附气体的体积数据,可以计算出煤样的比表面积以及孔径分布等。比表面积用 BET 方法计算,孔体积用 BJH 法计算,孔体积-孔径分布用 DFT 密度函数方法^[2]。结果见表2。

表2 比表面与孔径分析结果

煤种	DT	YA	LY
单点比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	282.98	239.66	6.6471
吸附平均孔径宽度/nm	2.1587	2.2837	4.8057

1.2 性能测试

试验采用 NXS-11A 旋转粘度计测试生物质水煤浆的表观粘度值来表征生物质水煤浆的流变特性。测试条件为恒温 25℃,稳定 10 min 后,每隔 1 min 记录 1 个数据,最后取平均值作为生物质水煤浆粘度值。

2 结果分析与讨论

2.1 煤种对生物质水煤浆粘度的影响

在 3 种福建无烟煤中,分别以占整个样品 2.5%、3%、3.5%、4%、4.5% 的比例添加生物质,添加 1% 分散剂和 55% 煤粉,其余为水制备生物质水煤浆,可得不同煤种与生物质水煤浆粘度的关系,如图 1 所示。图(a)中 DT 煤与 YA 煤所得生物质水煤浆粘度相差不大,而 LY 煤较另外 2 种无烟煤所得粘度小;图(b)中 DT 煤与 YA 煤所得生物质水煤浆粘度仍然相近,且 3 种无烟煤在生物质含量为 3.5% 时,所得生物质水煤浆粘度相近,但是当生物质含量继续上升时,LY 煤明显小于另外 2 种无烟煤。

总之,在生物质含量为 2.5% 时,不同的福建无烟煤制得的生物质水煤浆的粘度相近;当生物质含量为 3%~3.5% 时,制得的生物质水煤浆粘度在 0.8~1.2 Pa·s 之间,且稳定性较好;生物质水煤浆粘度随生物质含量的增加而上升。在不同分散剂作用下,LY 煤制备的生物质水煤浆表观粘度均较低。

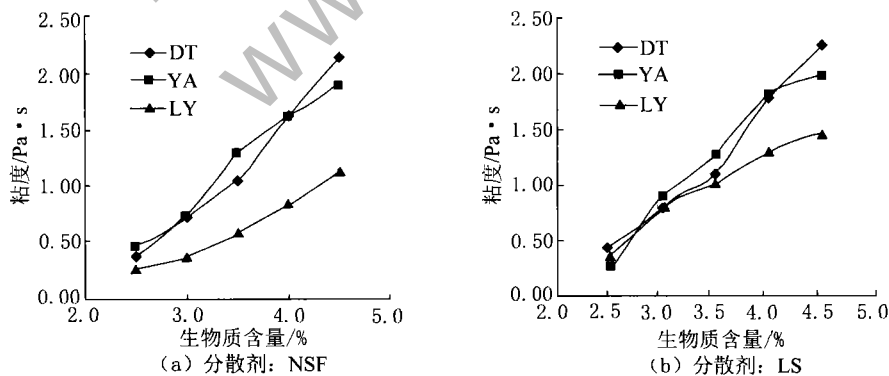


图1 不同煤种类与生物质水煤浆粘度的关系图

文献[3]指出:若煤具有较大的比表面积、孔径和丰富的微孔、较大的微孔体积,会导致水煤浆分散体系中的水向煤微孔进行深层次的渗透和毛细管凝聚作用,使分散体系中的流动水减少,对水煤浆的成浆难易产生重要影响。由表1可知,3种无烟煤煤质

相差不大,其中的 O/C 的差值在 3%~5%。但是根据表2可知,LY 煤比表面积远远小于另外 2 种无烟煤,因此在相同配比条件下,LY 煤制备的生物质水煤浆粘度均小于 DT 煤及 YA 煤。

2.2 分散剂种类对生物质水煤浆粘度的影响

在3种福建无烟煤中,分别以占整个实样2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%的比例添加生物质,添加1%分散剂和55%煤粉,其余为水制备生物质水煤浆,可得不同分散剂种类与生物质水煤浆粘度关系,如图2所示。以DT煤与LY煤为例,如图(a)(c)所示,可以看出使用不同分散剂制备的生物质水煤浆粘度由大到

小为LS>NSF>PSS。对于YA煤,如图(b)所示,生物质含量在2.5%~3.5%之间时,采用不同分散剂制得的生物质水煤浆粘度相近,当生物质含量继续上升时,采用PSS作分散剂制得的生物质水煤浆粘度大于采用其他2种分散剂时的粘度。由于煤浆的合适粘度为0.8~1.2 Pa·s,因此PSS作为分散剂对福建无烟煤制备生物质水煤浆的分散效果是最佳的。

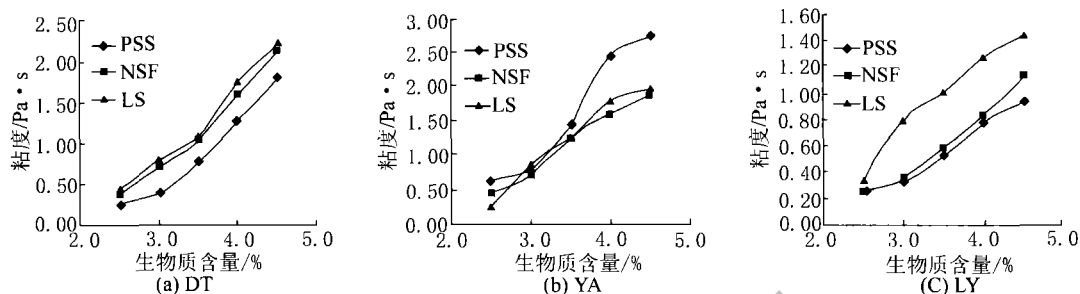


图2 不同分散剂种类与生物质水煤浆粘度关系图

分散剂对水煤浆的分散降黏机理主要是由于分散剂分子在煤粒表面吸附,吸附的分散剂分子使煤表面静电斥力升高,并在煤表面形成一定的空间位阻,此双重作用导致了煤颗粒的分散^[4]。文献[5-6]认为,水煤浆分散剂分子量的大小对其分散降黏能力影响很大。较高的分子量,在煤颗粒表面吸附时产生的空间位阻较大,因此分散降黏能力高;分子量较低时,如果磺酸基和羧基含量相对较高,在煤表面吸附产生的静电斥力较大,因此掺量较高时也具有较优的分散降黏能力;如果分子量较低且磺酸基含量也较低时,其在煤粒表面难以吸附,在煤表面产生空间位阻和静电斥力的作用都较弱,因此分散降黏能力较差。

木质素磺酸钠是一种具有多芳环结构、酚基和羟基的阴离子型表面活性剂,普通的木质素磺酸盐分子质量约为4000。分散效果不及芳环甲醛缩合物类表面活性剂,并且不稳定,但价廉^[7]。萘系磺酸类分散剂与非离子型分散剂相比,价廉易得,分散降粘效果尚佳,其目前分子量比早期产品有很大提高,有的可达10000左右。聚苯乙烯磺酸钠(PSS)是一种阴离子型高分子分散剂,它的分子量一般为15000~20000,加入量少,无论是分散性、煤浆稳定性都比NSF等传统分散剂优越。

由上述可知3种分散剂分子量大小为:PSS>NSF>LS,所以PSS作为分散剂对福建无烟煤制备生物质水煤浆的分散效果是最佳的。总体上说,实验采用的3种不同产地的福建无烟煤成浆性能都较

好,所制成的生物质水煤浆表观粘度的差异主要是来源于分散剂种类的影响。

2.3 分散剂含量对生物质水煤浆粘度的影响

以DT煤为实验煤样,生物质含量3%,分散剂含量为0.5%、0.75%、1%、1.25%、1.5%制备生物质水煤浆为例,可得出分散剂含量对生物质水煤浆的影响,如图3所示。

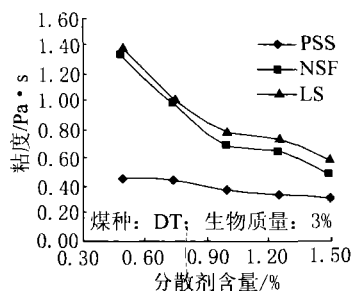


图3 分散剂含量对生物质水煤浆的影响

由图3可知生物质水煤浆的粘度随分散剂用量的增加而降低。当分散剂NSF及LS含量低于0.5%时,所制备的生物质水煤浆粘度大,且成浆困难。PSS为分散剂时,所制备的生物质水煤浆粘度相差不大,且粘度均较低。但PSS价格远大于NSF及LS。因此,在保证浆体流变特性符合实际应用的前提下,分散剂用量应尽可能减少。结合文献[8]及试验结果表明,对于生物质水煤浆,最合理的添加剂用量应在1%左右。

2.4 搅拌强度对生物质水煤浆粘度的影响

以LY煤、生物质含量3%制得的生物质水煤浆

为例,可得搅拌强度对生物质水煤浆粘度的影响,如图4所示。由图4可看出,随着搅拌强度的增大,生物质水煤浆的粘度逐渐降低。搅拌强度变化会改变添加剂在煤颗粒表面的吸附量,但是不会明显改变添加剂的吸附特性。当搅拌强度较低时,煤粉颗粒在水中分散不均匀,与添加剂的接触不充分,添加剂会有很大部分存在于水中,未起到分散降粘的作用,而经过高速剪切后,提高了添加剂在煤颗粒表面的吸附性,从而使浆体的粘度显著降低^[9]。

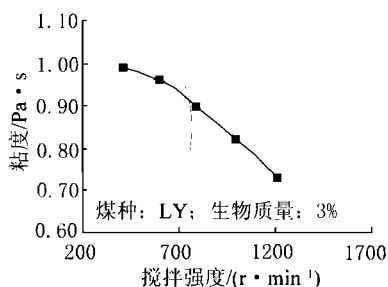


图4 搅拌强度对生物质水煤浆粘度的影响

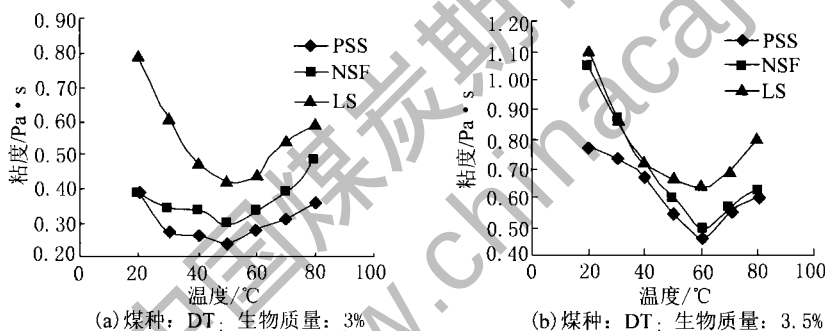


图5 温度对生物质水煤浆粘度的影响

但是,当制浆温度过高时,吸附在煤表面的分散剂容易脱附,煤粒互相团聚,并且随着温度的升高,生物质水煤浆中的水蒸发的量也随之增大,因此容易导致浆体的表观粘度升高^[10]。

3 结 论

(1)当生物质含量上升时,其粘度随生物质含量的增加而上升。水葫芦干燥后,纤维含量高,吸水性强,故随着生物质含量的提高,生物质水煤浆的粘度逐渐上升。当生物质含量为3%~3.5%时,制得的生物质水煤浆粘度在0.8~1.2Pa·s之间,且稳定性较好。搅拌强度的增加能够使生物质水煤浆的粘度降低。

(2)分散剂含量在0.5%~1.5%范围内,随着分散剂含量的上升,生物质水煤浆的粘度逐渐下

2.5 温度对生物质水煤浆粘度的影响

以DT煤为实验煤样,分散剂添加量为1%、生物质含量为3%、3.5%制备生物质水煤浆为例,可得温度对生物质水煤浆粘度的影响,如图5所示。由图5可看出,在20~60℃之间,随着温度的升高,生物质水煤浆的粘度迅速降低,但是当温度由60℃继续上升时,生物质水煤浆的粘度呈现出上升的趋势。

随着温度升高,浆体的体积膨大,浆体中固体颗粒间距以及各粒子的自由运动幅度增大,减少了相互吸引力;另一方面温度升高,会增大分散剂的活性,更加有利于其在煤表面吸附,分散剂的效能提高,降粘性能增强;而且温度升高时煤粒在浆体中的布朗运动加快,这样更容易打开煤粒之间的团聚结构,使煤粒的分散更均匀,使得粘度有所降低。因此,将煤浆进行适当预热可有效降低其粘度,有利于喷烧时雾化和管道输送。

降。分散剂含量为1%左右时,能够制得流变性较佳的生物质水煤浆。

(3)在20~60℃之间,随着温度的升高,生物质水煤浆的粘度迅速降低,但是当温度由60℃继续上升时,生物质水煤浆的粘度呈现出上升的趋势。可以利用这点改善生物质水煤浆在输送、雾化燃烧时的性能。

参考文献:

- [1] 刘世义. 生物质水煤浆及其相关技术[J]. 节能与环保, 2006(1): 12-14.
- [2] 房俊卓, 李媛媛, 徐崇福. ASAP2010 表征活性炭样品实验条件研究[J]. 煤炭转化, 2007, 30(2): 4.
- [3] 周志军, 周俊虎, 岑可法, 等. 俄罗斯煤成浆及燃烧特性研究[J]. 能源工程, 2007(4): 24-26.
- [4] 周明松, 杨东杰, 邱学青. 不同来源木质素磺酸钠对水

- 煤浆流变特性的影响[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(3): 386-391.
- [5] 邱学青, 周明松, 王卫星, 等. 不同分子质量木质素磺酸钠对煤粉的分散作用研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 179-183.
- [6] 潘相卿, 曾凡, 傅晓燕. 腐植酸类水煤浆添加剂性能与其级分的关系研究(I)分散性能与级分的关系[J]. 煤炭转化, 1999, 22(1): 38-42.
- [7] 孙慈忠. 表面活性剂在水煤浆制浆中的应用[J]. 技术进展, 2002(8): 17-18.
- [8] 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.
- [9] 宋彬彬. 褐煤低温热改质及成浆性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [10] 但盼, 邱学青, 周明松. 温度及剪切时间对水煤浆表观粘度及流变性影响[J]. 煤炭科学技术, 2008, 36(6): 103-106.

Study of biomass coal water slurry rheological behavior

DENG Hui, LUO Zu-yun, LIN Rong-ying, LIN Cheng

(Institute of Chemical Engineering and Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Rheological behavior of biomass coal water slurry containing Fujian anthracite, water hyacinth and dispersant were described. The results illustrate that the biomass coal-water slurry made by 3% ~ 3.5% water hyacinth and 1% dispersant could be produced at acceptable viscosity within 0.8 Pa·s to 1.2 Pa·s with excellent stability. The viscosity of biomass coal water slurry increases while biomass content increases. When 1% dispersant is added, the rheological behavior of biomass coal water slurry turns better. The viscosity of biomass coal water slurry becomes lower as the mixing time extends. As the temperature is under 60 °C, the viscosity of biomass coal water slurry declines. Above 60 °C the viscosity increases.

Key words: biomass coal water slurry; rheological behavior; anthracite; water hyacinth; dispersant

(上接 99 页)

减少用电量,测定结果准确。

3 注意事项

(1)煤样在灰皿中要铺平,以避免局部过厚,否则燃烧不完全,造成结果偏高。

(2)灰化过程中始终保持良好的通风状态,使硫氧化物一经生成就及时排出,因此要求马弗炉装有烟囱。

(3)在足够高(大于 800 °C)的温度下灼烧足够

长的时间,以保证碳酸盐完全分解及二氧化碳完全驱出。

参考文献:

- [1] GB/T 212—2008,煤的工业分析方法[S].
- [2] 李英华. 煤质分析应用技术指南[M]. 北京:中国标准出版社,1999.
- [3] 白俊仁,刘凤岐,姚星一,等. 煤质分析(第2版)[M]. 北京:煤炭工业出版社,1990.

Study of rapid determination of coal ash

YU Yang-bo

(Guizhou Agency of Quality Supervision and Inspect of Coal Product, Liupanshui 553001, china)

Abstract: Compare the method of GB/T 212-2008 and rapid determination in determining ash. The results show that the latter method shortens the analysis time, saves electric energy and labour power, and acquires accurate analytic results.

Key words: rapid determination method; standard technique; ash