

水焦浆的制备及其流变特性

戴财胜, 刘学鹏, 马淞江

(湖南科技大学 化学化工学院 湖南 湘潭 411201)

摘要: 为制备高浓度的水焦浆以代替水煤浆生产中的煤, 采用成浆实验法对焦沫进行成浆实验, 探讨添加剂、粒度级配对焦浆成浆性能的影响。结果表明: 以 DCS-3 为水焦浆添加剂, α 组粒径(粒度级配中粒径 $\leq 75 \mu\text{m}$ 的颗粒占焦沫总质量比例) 焦粉为 75% 时, 可制备性能优良的水焦浆, 其定粘浓度可达到 70.63%。浆体呈假塑性流体, 不仅具有良好的剪切变稀特性和流动性能, 还具有良好的稳定性能, 可保持 7 d 不产生软沉淀。粒度级配对焦沫的成浆性能有重要影响, 随着 α 的增加, 水焦浆的成浆浓度逐渐降低、稳定性能和假塑性特性逐渐增强。

关键词: 焦沫; 水焦浆; 成浆性能; 流变特性; 稳定性

中图分类号: TQ534.4 文献标识码: A

DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2016.12.012

引言

焦沫是煤在焦化过程中产生的粒径 $\leq 6 \text{ mm}$ 的固态产物, 因其粒径细、灰分较高、挥发分低等特性, 其利用途径受阻。水煤浆技术是 20 世纪 70 年代兴起的一种新型煤基制浆技术, 水煤浆既可以作为清洁燃料代油燃烧, 也可以作为生产甲醇等化工产品的气化原料。为了寻求焦沫的高效洁净利用途径, 将焦沫代替水煤浆生产过程中的煤, 制备高浓度水焦浆。目前, 已有学者对水焦浆的成浆性能做了相关研究。

彭倩将密度较大的水花生与金陵石油焦混配制备生物质焦浆^[1], 提高了金陵石油焦的稳定性能, 水花生的添加量可达到 10.9% 左右; Meng Liu 等人将城市污泥与石油焦混配制备生物质焦浆^[2], 研究表明, 污泥的掺入可以有效提高水焦浆的稳定性能和流变性能, 当污泥添加量达到 6% 以上时, 其流变特性从胀塑性变为假塑性, 具有剪切变稀特性; 高夫燕等人就石油焦的成浆性能进行研究^[4], 结果表明, 添加剂种类对水焦浆的稳定性能和流变特性

的影响显著, 当使用木质素磺酸盐和石油磺酸盐作为添加剂时, 相较于亚甲基萘磺酸钠-苯乙烯磺酸钠-马来酸钠和亚甲基萘磺酸盐甲醛缩合物作为添加剂, 其稳定性能得到显著改善, 产生硬沉淀时间从 12 h 提高至 15 d 以上, 流变特性从胀塑性变为假塑性; Jun-Hong Wu 等人将褐煤与石油焦混配制浆^[3], 结果表明, 随着褐煤掺入量的增加, 浆体的稳定性能得到显著改善, 当褐煤的掺入量为总固体质量的 30%~40% 时, 可制备较高浓度(57%~60%) 且稳定性能较好(析水率 $< 2\%$) 的煤焦浆, 此时, 其流变特性从石油焦浆的胀塑性转变为假塑性; 刘猛等人将改性污泥掺入石油焦中制备污泥水焦浆^[5], 研究发现, 污泥的掺入可以有效提高水焦浆的稳定性能, 并使其流变特性从胀塑性变为假塑性; R. Chen 等人采用带电共聚物和蔗糖作为添加剂对小桉树焦进行成浆性能实验^[6], 在优化粒度级配的前提下, 可制备浓度约为 40% 的水焦浆; 徐志强等人的研究表明, 粒径分布对石油焦制备的水焦浆的稳定性能影响较大^[7], 粒径越大, 其稳定性能越差。

从以上研究可以看出, 目前对水焦浆的研究多集中在石油焦的成浆性能上, 而关于焦沫的成浆性能方面的研究却鲜有报道。为填补这一方面的空白, 实现焦沫的高效洁净利用, 本文将不同粒度分布的焦沫制备水焦浆, 探讨粒度级配对焦浆成浆浓度、流变特性和稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用焦沫由湖南华菱涟源钢铁有限公司提供, 其工业分析如表 1 所示。将焦沫经 SDDP 制样粉碎机粉碎 5 min, 分别用 50、200 目标标准筛将其筛分为 α 、 β 两组不同粒径分布的焦粉。其中, α 组焦

收稿日期: 2016-01-15; 修订日期: 2016-03-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51478182); 国际合作专项(2013DFG60060); 湖南省研究生科研创新资助项目(CX2014B419)

作者简介: 戴财胜(1964-), 男, 湖南隆回人, 湖南科技大学教授。

通讯作者: 刘学鹏(1990-), 男, 湖南邵阳人, 湖南科技大学硕士研究生。

粉的粒径 ≤ 75 μm β 组焦粉的粒径分布在 75 ~ 300 μm 之间。

表 1 焦沫样品的煤质分析

Tab. 1 Proximate and ultimate analysis of samples

	工业分析 / %				$Q_{net,ad} /$ MJ · kg ⁻¹
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	
焦沫	0.70	12.66	1.36	85.28	26.400

1.2 实验方法

1.2.1 焦沫的质量分析

焦沫的工业分析参照 GB/T 212 - 2008 ,发热量测定参照 GB/T 213 - 2008。

1.2.2 水焦浆的制备

每次制备水焦浆 100 g 根据需要制备水焦浆的浓度 ,称取预先计算所需的水、添加剂和焦沫 ,依次加入 250 mL 烧杯中 ,机械搅拌 15 min ,搅拌速度为 1 000 r/min ,得到水焦浆。

1.2.3 水焦浆的浓度测定

水焦浆的浓度测定参照 GB/T 18856.2 - 2008。

1.2.4 水焦浆的表观黏度

采用 NXS - 4C 水煤浆黏度计对水焦浆的黏度进行测定。将规定量的水焦浆倒入测量容器中 ,使转子的剪切速率均匀地从零升到 100 s⁻¹ ,记录不同剪切速率下 ,水焦浆的黏度 ;当剪切速率达到 100 s⁻¹ 时 ,保持剪切速率不变 ,每隔 10 s 记录一次水焦浆的黏度数据 ,共计 6 次 ,取其平均值 η ,记为表观黏度。水焦浆黏度测量过程中 ,利用 HS - 4B 恒温浴槽保持仪器测量温度在 20 ± 0.1 °C。

1.2.5 水焦浆的定黏浓度 (φ)

根据不同浓度水焦浆的表观黏度绘制出表观黏度 - 浓度关系图 ,水焦浆在表观黏度为 1 000 mPa · s 处所对应的浓度即为定黏浓度 (φ) 。φ 用来表征焦的成浆性能 ,φ 越大 ,表明焦的成浆性能越好。

1.2.6 水焦浆流动性能

将水焦浆从 1 个烧杯倾入另 1 个烧杯 ,观察其流动状态 ,并将其分为 A、B、C 3 个等级 ,各等级的区分标准如下 :A 级 浆体呈线性从 1 烧杯流入另 1 烧杯 ;B 级 浆体呈间断式从 1 烧杯流入另 1 烧杯 ;C 级 难以流动。

1.2.7 水焦浆稳定性能

将 40 mL 水焦浆倒入 50 mL 量筒内 ,用保鲜膜

将量筒口密封 ,静置。连续 7 d ,每 6 h 采用棒插法观察水焦浆的沉淀情况 ,记录浆体产生硬沉淀所需的时间 ,作为表征水焦浆稳性参数的参数。浆体产生硬沉淀所需的时间越长 ,说明其稳定性越好。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对水焦浆成浆性能的影响

用实验室自主研发的 3 种添加剂 (DCS - 1、DCS - 2、DCS - 3) 制备水焦浆。其中 ,焦粉的粒度级配为 :α 组粒径焦粉占 75% 左右 β 组粒径焦粉占 25% 左右 ;DCS - 1 为萘系添加剂 ,DCS - 2、DCS - 3 为萘系 - 木质素系复合添加剂 ;添加剂的添加量为焦粉质量的 1%。

2.1.1 添加剂对焦沫成浆浓度的影响

分别用 DCS - 1、DCS - 2、DCS - 3 作添加剂 ,对焦沫进行成浆实验 ,结果如图 1 所示 ,3 种添加剂均可使水焦浆定粘浓度保持在 70% 以上 ,其中 DCS - 1 的效果最佳 ,定粘浓度可达到 72.5% 左右 ,DCS - 3 效果最差 ,定粘浓度在 70.5% 左右。

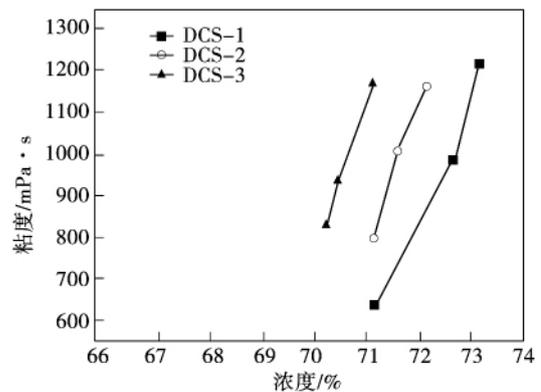


图 1 不同添加剂对水焦浆成浆浓度的影响

Fig. 1 Effect of additives on concentration of char water slurry

2.1.2 添加剂对水焦浆稳定性能的影响

不同添加剂制备的水焦浆的稳定性能如表 2 所示。从表 2 可以看出 ,DCS - 1、DCS - 2、DCS - 3 制备的水焦浆的稳定性能依次明显增强。其中 ,DCS - 1 制备的水焦浆静置 5 d 即产生不可恢复的硬沉淀 ;DCS - 2 制备的水焦浆静置 7 d 产生不可恢复的硬沉淀 ;DCS - 3 制备的水焦浆静置 7 d 内稳定性能极好 ,不产生软沉淀。

表 2 不同添加剂对水焦浆稳定性能的影响

Tab. 2 Effect of additives on stability of char water slurry

添加剂	定粘浓度/%	流动性	产生硬沉淀时间/d
DCS-1	72.53	A	5
DCS-2	71.47	A	7
DCS-3	70.63	A	7 (不产生软沉淀)

2.1.3 添加剂对水焦浆流变特性的影响

水焦浆作为代油燃烧的清洁燃料和重要的气化原料, 需要保持较好的泵送性能以便于管道输送。流变特性是影响水焦浆泵送性能的重要参数之一。作为固-液两相流体, 水焦浆的流变特性可以用幂次律模型进行表征: $\tau = K \cdot \gamma^n$ 。其中, τ —剪切应力, Pa; K —稠度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$; γ —剪切速率, s^{-1} ; n —流变指数。若浆体为牛顿流体, 则 $n = 1$; 若为胀塑性流体, 则 $n > 1$, 具有剪切变稠特性; 若为假塑性流体, 则 $n < 1$, 具有剪切变稀特性。

对不同添加剂条件下水焦浆的流变特性曲线进行幂次律模型拟合如图 2 所示, 结果如表 3 所示, 3 种添加剂制备的水焦浆都表现出假塑性特性 ($n < 1$) 均具有剪切变稀特性。同时, 还可以看出, DCS-1、DCS-2、DCS-3 制备的水焦浆表现出的假塑性依次呈增强趋势 (n 值逐渐变小)。这说明, 相对而言, DCS-3 制备的水焦浆具有更好的剪切变稀特性, 更适宜水焦浆的贮存和运输的技术要求。

表 3 不同添加剂条件下的水焦浆流变特性参数

Tab. 3 Parameters of rheological model for char water slurry with different additives

添加剂	浓度/%	粘度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	$K/\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	n	R^2
	71.14	637.3	1.362 53	0.829 67	0.999 66
DCS-1	72.69	987.8	2.674 00	0.791 19	0.999 86
	73.15	1 219.2	3.433 31	0.774 61	0.999 77
	71.14	799	2.268 80	0.775 43	0.999 09
DCS-2	71.60	1 010.7	3.357 04	0.737 67	0.997 45
	72.17	1 164.8	4.129 49	0.726 94	0.998 97
	70.21	828.2	4.229 05	0.643 08	0.984 76
DCS-3	70.45	936.5	5.026 29	0.633 40	0.988 24
	71.13	1 172.5	7.619 09	0.595 50	0.985 72

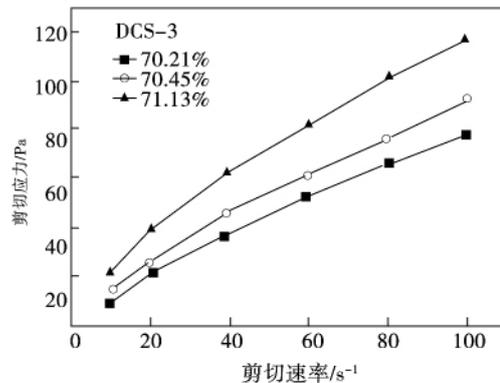
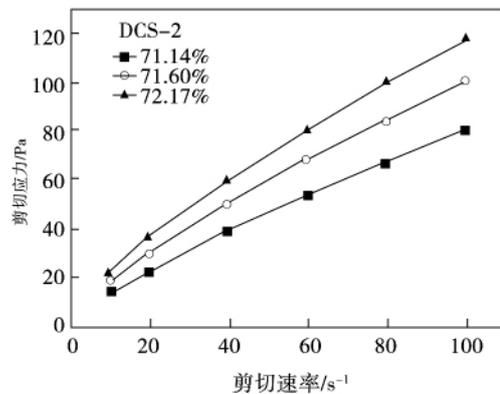
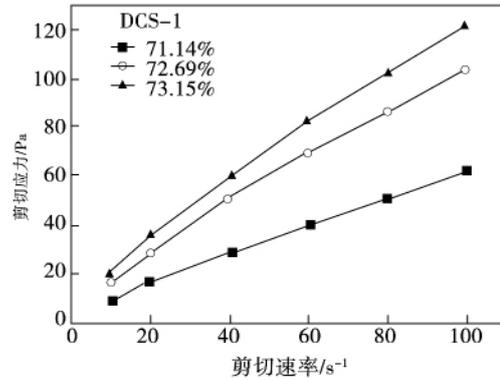


图 2 不同添加剂对水焦浆流变特性的影响
Fig. 2 Effect of additives on rheological property of char water slurry

2.2 粒度级配对水焦浆成浆性能的影响

综合考虑 3 种添加剂对水焦浆成浆浓度、稳定性和流变特性的影响, 选用 DCS-3 作水焦浆添加剂较好。以 DCS-3 为添加剂, 分别制备不同粒度级配的水焦浆。其中, α 组粒径焦粉 (粒径 $\leq 75 \mu\text{m}$) 分别占焦粉总质量的 50%、55%、60%、65%、70%、75%、80% 和 85% (分别记为 $\alpha = 50\%$, 55% , 60% , 65% , 70% , 75% , 80% 和 85%), 添加剂用量为焦粉质量的 1%。

2.2.1 粒度级配对焦沫成浆浓度的影响

不同粒度级配条件下水焦浆的成浆浓度如图 3 所示,随着焦粉中 α 组粒径焦粉占比减少,水焦浆的成浆浓度逐渐增加。

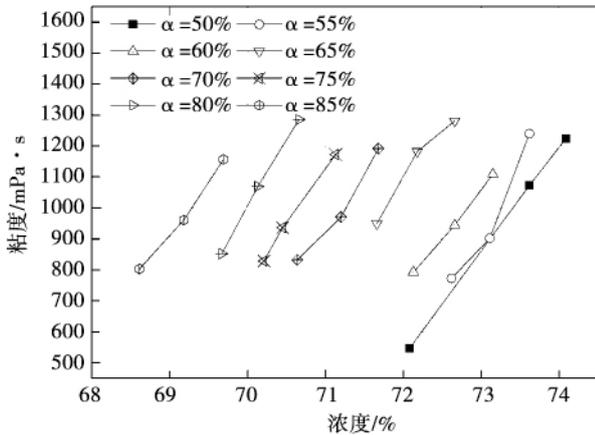


图 3 粒度级配对水焦浆浓度的影响

Fig.3 Effect of size distribution on concentration of char water slurry

2.2.2 粒度级配对水焦浆稳定性能的影响

不同粒度级配条件下水焦浆的稳定性能如表 4 所示,当焦粉中 α 组粒径焦粉占比在 50% ~ 70% 之间时,随着 α 组粒径占比的增加,水焦浆产生硬沉淀的时间逐渐变长,稳定性能逐渐变好。当 α 组焦粉占比达到 75% 以上时,水焦浆在 7 d 内均不产生软沉淀,具有良好的稳定性能。结合粒度级配对水焦浆成浆浓度的影响(定粘浓度随 α 组焦粉占比的减少而增强)考虑,若要制备同时具有较高成浆浓度和较好稳定性能的水焦浆,使 200 目下焦粉占总焦粉质量的 75% 较为合适。此时,定粘浓度为 70.63%。

表 4 粒度级配对水焦浆稳定性能的影响

Tab.4 Effect of size distribution on stability of char water slurry

α /%	定粘浓度/%	流动性	产生硬沉淀时间
50	73.41	A	36 h
55	73.26	A	54 h
60	72.83	A	72 h
65	71.77	A	5 d 产生软沉淀,7 d 不产生硬沉淀
70	71.26	A	7 d 产生软沉淀,不产生硬沉淀
75	70.63	A	7 d 不产生软沉淀
80	69.98	A	7 d 不产生软沉淀
85	69.28	A	7 d 不产生软沉淀

2.2.3 粒度级配对水焦浆流变特性的影响

不同粒度级配条件下制备的水焦浆的流变特性曲线如图 4 所示。对图 4 进行幂次律模型拟合,结果如表 5 所示。

表 5 不同粒径的水焦浆流变特性参数

Tab.5 Parameters of rheological model for

char water slurry with different size distributions

α /%	浓度/%	粘度/mPa·s	$K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	n	R^2
50	72.08	546.3	1.583 91	0.781 83	0.999 88
	73.62	1 072.8	3.968 25	0.707 77	0.999 41
	74.09	1 224.2	4.341 49	0.720 89	0.998 50
55	72.62	772.3	2.431 14	0.762 35	0.998 93
	73.11	901.8	3.513 22	0.715 50	0.999 85
	73.62	1 239.7	5.230 09	0.685 37	0.999 81
60	72.13	792.7	2.558 40	0.750 42	0.997 58
	72.66	944.2	3.455 26	0.724 85	0.998 99
	73.15	1 108.7	5.186 52	0.675 46	0.999 60
65	71.66	949.2	4.682 69	0.652 36	0.989 79
	72.18	1 182.3	6.710 58	0.626 92	0.995 27
	72.66	1 281.3	8.114 54	0.609 31	0.993 88
70	70.64	832.5	4.958 77	0.608 85	0.982 30
	71.20	970.5	5.798 56	0.609 89	0.988 94
	71.68	1 191.8	8.076 03	0.586 22	0.985 48
75	70.21	828.2	4.229 05	0.643 08	0.984 76
	70.45	936.5	5.026 29	0.633 40	0.988 24
	71.13	1 172.5	7.619 09	0.595 50	0.985 72
80	69.67	852.0	5.096 56	0.607 56	0.979 21
	70.13	1 069.0	8.805 15	0.537 48	0.968 94
	70.66	1 285.5	11.183 85	0.532 30	0.989 34
85	68.61	803.0	6.289 28	0.545 20	0.979 22
	69.18	960.5	10.801 51	0.473 05	0.966 28
	69.69	1 156.7	11.306 01	0.503 90	0.970 99

由表 5 可以看出,不同粒度级配条件下制备的水焦浆都表现出假塑性特性($n < 1$),均具有剪切变稀特性。同时,还可以看出,随着 α 组粒径焦粉占比的增大(即平均粒径变小),水焦浆的假塑性依次呈增强趋势(n 值逐渐变小)。就这点而言,水焦浆中的焦粉平均粒径越小,制备的水焦浆具有更好的剪切变稀特性,更容易满足水焦浆的贮存和运输的技术要求。对比相同粒度级配条件下不同浓度的水焦浆还可以发现,随着成浆浓度的增加,水焦浆的假

塑性特性也表现出增强趋势 (n 值逐渐变小)。这说明, 为了保持水焦浆具有更好的剪切变稀特性, 在其

它条件一定的前提下, 可以尽可能的提高其成浆浓度。

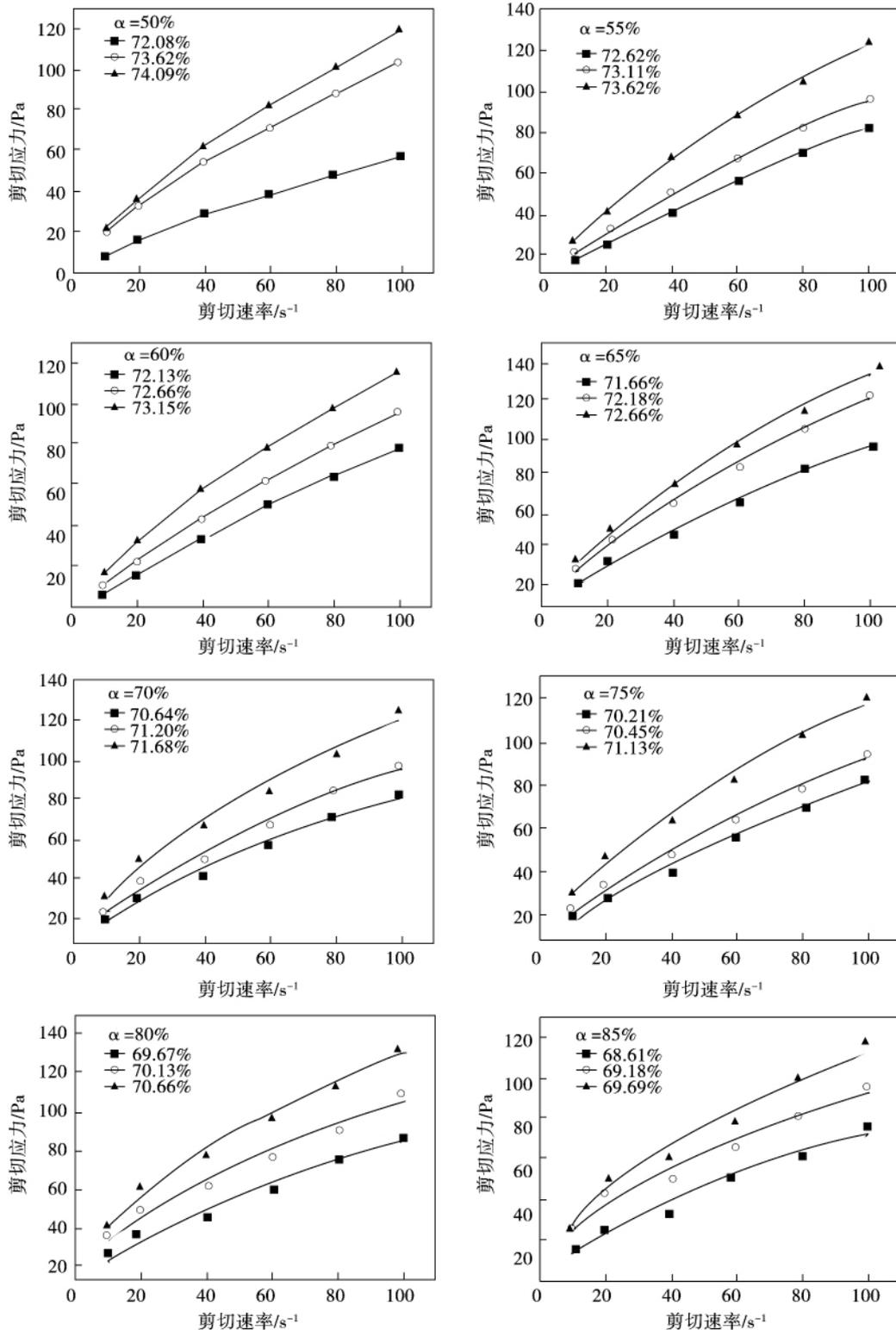


图 4 粒度级配对水焦浆流变特性的影响

Tab. 4 Effect of size distribution on rheological properties of char water slurry

3 结 论

(1) 焦沫的粒度级配中 α 组粒径焦粉为 75% 时,采用 DCS-1、DCS-2、DCS-3 3 种添加剂制备的水焦浆均具有较好的流动性和流变性能,具有剪切变稀特性。其定粘浓度依次呈减弱趋势,稳定性和假塑性特性依次呈增强趋势;

(2) 粒度级配对焦沫的成浆性能有重要影响,焦沫的粒度组成中 α 组粒径焦粉比例的增加,水焦浆的成浆浓度逐渐降低、稳定性和假塑性特性逐渐增强;

(3) 以 DCS-3 为水焦浆添加剂 α 组粒径焦粉为 75% 时,可制备性能优良的水焦浆,其定粘浓度可达到 70.63%。浆体呈假塑性流体,不仅具有良好的剪切变稀特性和流动性能,还具有良好的稳定性,可保持 7 d 不产生软沉淀。

参考文献:

[1] 彭 倩. 生物质水煤浆制备及燃烧气化研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
 PENG Qian. Preparation, combustion and gasification of biomass coal water slurry[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.

[2] LIU Meng, DUAN Yu-feng, MA Xiu-yuan. Effect on surface chemistry and structure of sludge particles on their co-slurrying ability

with petroleum coke[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2014, 12(1):429-439.

[3] WU J H, LIU J Z, YU Y J et al. Improving slurriability, rheology, and stability of slurry fuel from blending petroleum coke with lignite[J]. Petroleum Science, 2015, 12(1):157-169.

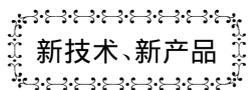
[4] 高夫燕, 刘建忠, 王传成, 等. 石油焦的成浆性及水焦浆的流变性和稳定性[J]. 化工学报, 2010, 61(11):2912-2918.
 GAO Fu-yan, LIU Jian-zhong, WANG Chuan-cheng, et al. Slurry-ability of petroleum coke and rheological characteristics and stability of PCWS [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2010, 61(11):2912-2918.

[5] 刘 猛, 段钰锋, 李华锋, 等. 改性污泥与石油焦的共成浆性及流变性分析[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(35):59-65.
 LIU Meng, DUAN Yu-feng, LI Hua-feng, et al. Analysis on co-slurriability and rheology of modified sludge and petroleum coke [J]. Proceeding of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2012, 32(35):59-65.

[6] CHEN R, WILSON M, LEONG Y K, et al. Preparation and rheology of biochar, lignite char and coal slurry fuels[J]. Fuel, 2011, 90(4):1689-1695.

[7] 徐志强, 孙美洁, 郑剑平, 等. 粒径分布对水焦浆性质的影响[J]. 燃料化学学报, 2015(8):940-946.
 XU Zhi-qiang, SUN Mei-jie, ZHENG Jian-ping, et al. Effect of particle size distribution on the properties of petroleum coke water slurry [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015(8):940-946.

(单丽华 编辑)



新技术、新产品

OP16-3C 燃气轮机适用于各种气体燃料

据《Gas Turbine World》2015 年 5~6 月刊报道,除了液体燃料之外,OPRA 新研制的 OP16-3C 燃气轮机的燃烧室也可以燃烧各种低热值的气体燃料。

该燃烧室的体积充分大,可为发热值降到 10 MJ/kg 的大部分气体燃料正常燃烧提供足够的停留时间。

这意味着,可以使用低发热值气体(例如,塑料热解气、生物气)和许多超低发热值气体(例如,煤气、木材热解气)。

燃烧低发热值气体的主要挑战是处理已增加了流量的气体燃料。如此大的质量流量要求专门设计的气体燃料喷嘴,以便在整个运行范围内确保火焰的稳定性。

(吉桂明 摘译)

Edge of Diffuser on Performance and Unsteady Pressure in a Centrifugal Blower [刊,汉] LIU Hao ,YANG Ai-ling ,CHEN Er-yun ,DAI Ren (Department of Thermal Power Engineering ,University of Shanghai for Science & Technology ,Shanghai ,China ,Post Code: 200093) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 , 31(12). - 68 ~74

In order to improve the aerodynamic performance of the centrifugal blower ,the slot treatment was performed on the hub side and shroud side at leading edge of diffusers of a centrifugal blower ,and the influence of the slot parameters on the aerodynamic performance and the internal flow field of the centrifugal blower was analyzed by using the numerical simulation method. The results showed that the impact of reflux and wake decreases evidently in the diffuser inlet with the slot treatment. In addition ,a portion of the high speed fluid is injected into the suction side of diffuser from the slot region and blends with the mainstream ,thus accelerating the flow of the diffuser at middle and rear section and suppressing the flow separation in the trailing edge of blade. Therefore the slot structure can improve the total pressure rise and the efficiency of the centrifugal blower under the optimum conditions. Frequency domain characteristics of the unsteady pressure fluctuations at the impeller outlet and vane diffuser inlet showed that the influence of the blade frequency is small ,and the axial frequency is dominant. It was found that the pressure fluctuation amplitude inside diffuser is significantly decreased after the slot treatment ,weakening the flow-induced noise inside the centrifugal blower. **Key words:** vane diffuser ,slotted structure ,pressure fluctuation ,flow characteristic ,numerical simulation

水焦浆的制备及其流变特性 = Preparation and Rheological Property of Char Water Slurry [刊,汉] DAI Cai-sheng ,LIU Xue-peng ,MA Song-jiang (School of Chemistry and Chemical Engineering ,Hunan University of Science and Technology ,Xiangtan ,China ,Post Code: 411201) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 ,31(12). - 75 ~80

The effect of additives and grinding process on slurry-ability of coal-char was investigated by conducting slurry performance experiment. Results showed that char water slurry of good property can be prepared by using Naphthalene-lignin complex additive DCS -3 and fine coal-char with particle size less than 75 μm accounting for 75 % of the total char's mass. Meanwhile ,the slurry concentration can reach up to 70.63 % and it can maintain the good stability for 7 days and still displays the good fluidity ,pseudo-plastic and shear thinning behavior. Grinding process has great effect on the slurry-ability of coal-char. With increase of the fine coal-char with particle size less than 75 μm ,the slurry concentration decreases ,while the stability and pseudo-plastic behavior improve gradually. **Key words:** coal-char ,char water slurry ,slurry-ability ,rheological property ,stability