

文章编号: 0253-2409(2013)12-1437-08

## 煤直接液化残渣制备水渣浆成浆性的研究

吕冬梅, 尉迟唯, 白宗庆, 白进, 李文

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**以煤直接液化残渣制备了水渣浆,考察了粒径分布、搅拌时间、分散剂的用量及种类对水渣浆性质的影响。根据实验确定了制备水渣浆的最佳工艺参数:Alfred 粒径分布模型( $d_{280-154\mu\text{m}}$ 、 $d_{154-74\mu\text{m}}$ 、 $d_{<74\mu\text{m}}$ 质量分数分别为14%、16%、70%),搅拌时间20 min,分散剂加入量为干渣基1.0%。实验结果表明,液化残渣制备水渣浆的定黏质量分数分别为73.5% (NSF)和71.0% (SL)。分散剂萘磺酸盐甲醛缩合物(NSF)的分散降黏效果优于改性碱木质素磺酸钠(SL),而水渣浆的流变性,分散剂SL要优于分散剂NSF。

**关键词:**水渣浆;流变性;煤直接液化残渣

**中图分类号:** TQ529 **文献标识码:** A

## Slurryability of direct coal liquefaction residue-water slurry

LÜ Dong-mei, YU Chi-wei, BAI Zong-qing, BAI Jin, LI Wen

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;  
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In this work, the slurryability of direct coal liquefaction residue (DCLR) was systematically studied, and the effects of particle size distribution (PSD), stirring time, dosage and types of dispersant on the quality of direct coal liquefaction residue-water slurries (DCLRWS) was investigated. The results show that the dispersancy of naphthalenesulfonate formaldehyde (NSF) is much better than that of sodium lignosulfonate (SL), while the rheology of DCLRWS dispersed by NSF is poorer, which is mainly related to chemical characteristics of SL and NSF and interaction between dispersant with particles. Based on the experiments, the optimum conditions for preparing DCLRWS are determined, as follows: particle size distribution of Alfred model ( $d_{280-154\mu\text{m}}$ , 14%,  $d_{154-74\mu\text{m}}$ , 16%,  $d_{<74\mu\text{m}}$ , 70%), stirring strength, 3 000 r/min; stirring time, 20 min; the dosage of NSF, 1.0%. Under the optimal experimental condition, the maximum concentration of DCLRWS is up to 73.5% and 71.0% by using the NSF and SL as dispersant, respectively.

**Key words:** residue water slurry; rheology; direct coal liquefaction residue

在煤直接液化生产过程中,最终产生的不能转化为液相或气相产物的部分,称为煤直接液化残渣。它们以固体形式与液化油混合在一起,采用减压蒸馏、溶剂萃取、过滤等方式分离出液化油后,剩余的固体物质即为液化残渣。它是一种高碳、高灰和高硫的物质,黑色固体,主要由未转化的煤、液化重质物质、无机矿物质以及煤液化催化剂组成。产量一般可达到原料煤质量的30%左右<sup>[1]</sup>。目前,液化残渣的利用途径主要有焦化、气化和燃烧三种方式,还有一些非燃料应用,如作为道路沥青添加剂、制备炭材料等<sup>[2]</sup>。将液化残渣气化生产液化过程中所需的氢气<sup>[3]</sup>,用液化残渣代替煤作为原料气化制氢,可以实现液化残渣再利用与煤炭液化的有机耦合,对于降低煤直接液化成本有重要的现实意义。

气化炉主要有干粉进料和水煤浆进料两种进料

方式,由于液化残渣的软化温度为180℃,磨矿困难,所以选择水煤浆进料方式。关于水煤浆的研究现在较集中在分散剂合成和分散机理的研究方面<sup>[4-6]</sup>,而在拓展制浆原料的来源方面,很多人进行了多方面的探索。Ruikun等<sup>[7]</sup>研究了石油焦和石化污泥混合制浆的性能,Li等<sup>[8]</sup>研究了城市污泥对水煤浆流变性的影响。目前,关于水渣浆的研究较少,龚凯峰等<sup>[9]</sup>和罗进成等<sup>[10]</sup>应用湿法制浆分别探索了液化残渣的成浆性,研究表明液化残渣成浆浓度较高,选用合适分散剂制备的水渣浆流变性为屈服假塑性。对于液化残渣制备水渣浆的研究报道极少。现有的制浆方法大致可分为湿法研磨制浆和干法粉体制浆,干法制浆可以通过筛分、级配得到较精确的粒径分布,制浆实验重复性好,本实验选用干法制浆。

收稿日期: 2013-06-11; 修回日期: 2013-08-26。

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U1261-209)。

联系作者: 尉迟唯(1963-),女,江苏南京人,硕士,高级工程师,主要从事煤的洁净利用研究。E-mail: yuchiwei@sxicc.ac.cn。

由于液化残渣表面具有强疏水性,在水中不易分散,制浆过程中添加一定量的分散剂是非常必要的。分散剂的种类有非离子型、阴离子型和阳离子型三种。阳离子型分散剂因其成本高且少量阳离子分散剂并不足以改善煤表面的性质,故不常用;非离子型分散剂兼具分散、稳定作用但价格昂贵,而且需配用消泡剂也不常用。目前,阴离子型分散剂应用较广泛,它可分为合成有机高分子分散剂和天然高分子改性分散剂两大类,中国国产分散剂主要以萘系、木质素系和腐植酸系为主,前者属于有机高分子分散剂,后者属于天然高分子改性分散剂。本工作选取一种有机高分子分散剂(萘磺酸盐甲醛缩合,NSF)和一种天然高分子改性分散剂(改性碱木质素磺酸钠 SL)作为制浆分散剂,希望获得与煤直接液化残渣成浆性相匹配的分散剂。

表1 煤直接液化残渣的工业分析和元素分析  
Table 1 Proximate and ultimate analyses of DCLR

Proximate analysis $w_{ad}/\%$			Ultimate analysis $w_{ad}/\%$				
<i>M</i>	<i>A</i>	<i>V</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i> *
0.17	12.46	45.12	78.86	5.23	1.09	1.55	0.64

\* by difference

表2 煤直接液化残渣的表面性质分析  
Table 2 Analysis of DCLR

BET surface area $A/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume $v/(cm^3 \cdot g^{-1})$	Total acidity $m_B/(mmol \cdot g^{-1})$	-COOH $m_B/(mmol \cdot g^{-1})$	Ar-OH $m_B/(mmol \cdot g^{-1})$	MHC $w/\%$
0.556 9	0.001 439	0.088	0.06	0.028	1.0

## 1.2 分散剂和液化残渣的红外表征

采用原位红外分析仪(VERTEX70)对两种分散剂(NSF、SL)进行红外表征,分散剂与KBr质量比1:200压片,4 000~400  $cm^{-1}$ 扫描。液化残渣与溴化钾的混合压片颜色较深影响光的透射,因此,对液化残渣进行红外漫反射表征。

## 1.3 液化残渣颗粒表面电位的测定

准确称取0.1 g液化残渣于锥形瓶中,加入50 mL一定浓度的分散剂溶液。将锥形瓶放入振荡器中振荡吸附(室温,200 r/min),吸附5 h后采用微电泳仪(JS94HM型)进行测量,结果测量5次取平均值<sup>[11]</sup>。

## 1.4 水渣浆的制备

将液化残渣用鄂式破碎机和球磨机粉碎成粒径<280  $\mu m$ 的粉末,再用标准筛筛分成三个粒径为280~154、154~74、<74  $\mu m$ ,然后根据实验要求级配制浆样品。

研究考察了液化残渣性质、粒径分布、制浆条件对水渣浆成浆性的影响。通过选择不同分散剂来提高水渣浆的浓度,并考察其表观黏度、流变性及其稳定性。分散剂作用主要取决于它的化学结构及其与颗粒表面之间的作用,因此,对两种分散剂NSF和SL进行了FT-IR表征,并测定了分散剂NSF加入量对液化残渣表面Zeta电势的影响。本实验为煤炭液化残渣的合理利用提供了新思路,对提高煤炭液化技术的整体经济性将起到重要的指导作用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

实验所用煤直接液化残渣来自神华6 t/d液化中试装置,液化原煤为上湾煤,液化残渣的工业分析、元素分析、表面性质分析见表1、表2。

采用旋转黏度计(NXS-11)测定水渣浆的流变特性,剪切速率为10~100  $s^{-1}$ 。水煤浆的流变特性主要研究浆体的流动和变形,即剪切速率与剪切应力之间的关系,或剪切速率与表观黏度之间的关系。最大成浆质量分数是指在室温、100  $s^{-1}$ 剪切速率下,水渣浆表观黏度为1 000 mPa·s时液化残渣加入的质量。

水渣浆的稳定性采用落棒法进行评价,每24 h检测一次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒径分布对水渣浆性质的影响

煤直接液化残渣是一种新的制浆原料,根据水煤浆的制浆经验,粒径分布是影响浆体性质的关键因素。因此,探索粒径分布对水渣浆表观黏度的影响是非常必要的。不同粒径分布的样品制备水渣浆表观黏度见表3。

表 3 粒径分布对水渣浆表观黏度的影响

Table 3 Effect of particle size distribution (PSD) on apparent viscosity of DCLRWS

Sample	280 ~ 154 $\mu\text{m}$ w/%	154 ~ 74 $\mu\text{m}$ w/%	<74 $\mu\text{m}$ w/%	Apparent viscosity $\mu/(\text{mPa} \cdot \text{s})$
1 <sup>#</sup>	10	10	80	937
2 <sup>#</sup>	14	16	70	748
3 <sup>#</sup>	20	10	70	694
4 <sup>#</sup>	16.5	16.5	67	693
5 <sup>#</sup>	20	20	60	531
6 <sup>#</sup>	20	30	50	520

根据以前实验室制备水煤浆的条件<sup>[12]</sup>,实验条件为:分散剂用量为干渣基的 1.0%,搅拌强度 3 000 r/min,搅拌时间 10 min,制浆质量分数约为 70%。不同粒径分布下水渣浆的流变特性曲线见图 1。

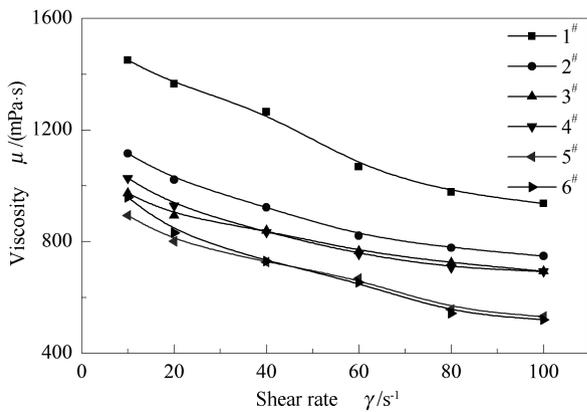


图 1 不同粒径分布下水渣浆的流变特性曲线

Figure 1 Rheological curves of DCLRWS for different PSD

从表 3 可以看出, 1<sup>#</sup>水渣浆的表观黏度最大, 由于水渣浆中小颗粒质量分数很大达到 80%, 颗粒间相互作用的接触面较大, 颗粒间偶极、氢键等的作用较多并且空隙较少, 明显增大了内摩擦力, 导致搅拌困难, 表观黏度较大。实验发现, 5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>水渣浆的

表观黏度均较小, 实验过程中发现, 5<sup>#</sup>水渣浆搅拌过程中无沉淀产生但测量时有沉淀产生, 6<sup>#</sup>水渣浆在搅拌和测量时均有沉淀产生, 说明大颗粒及中间颗粒的含量过高, 渣水分离趋势大, 测量或搅拌过程中产生颗粒沉降导致测量误差偏大, 表观黏度值偏小。粒径直接影响颗粒比表面积的大小, 粒径大的颗粒比表面积小, 分散剂吸附量少, 而且粒径大的颗粒重力大, 因此, 大颗粒及中间颗粒过多易产生沉淀。2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>水渣浆表观黏度相近, 在相同的液化残渣加入量的情况下, 表观黏度越小, 越有利于制备出高浓低黏的水渣浆, 因此, 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>粒径分布均符合要求。从这六个粒径分布来看, 小颗粒质量分数过大或过小都对制浆不利, 大颗粒及中间颗粒过多易产生沉淀, <74  $\mu\text{m}$  的颗粒质量分数最好控制在 70% 左右。本实验制备的是气化用水渣浆, 后续实验液化残渣要与煤共制水煤渣浆, 考虑到 Alfred 模型<sup>[13]</sup>同时适合煤和残渣的制浆要求, 选择液化残渣的级配原则是 2<sup>#</sup>水渣浆的粒径分布, 即 Alfred 分布模型 ( $d_{280-154 \mu\text{m}}$ 、 $d_{154-74 \mu\text{m}}$ 、 $d_{<74 \mu\text{m}}$  质量分数分别为 14%、16%、70%)。

## 2.2 搅拌时间对水渣浆性质的影响

改变搅拌时间 (5 ~ 30 min), 制备水渣浆, 得到不同搅拌时间下水渣浆流变特性曲线, 见图 2。

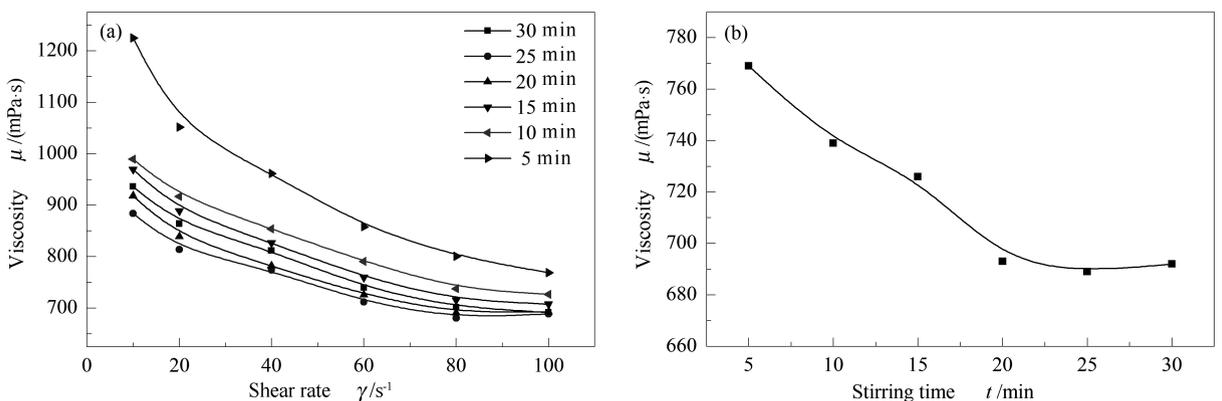


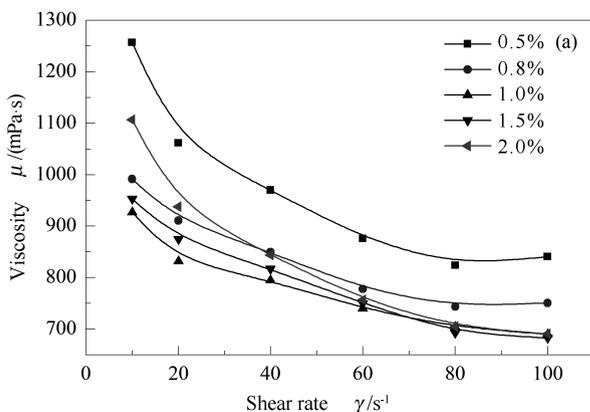
图 2 (a) 不同搅拌时间下水渣浆流变特性曲线; (b) 搅拌时间对水渣浆表观黏度的影响

Figure 2 (a) Rheological curves of DCLRWS for different stirring time;

(b) Effect of stirring time on apparent viscosities of DCLRWS

从图2中可以看出,在相同剪切速率下,随着搅拌时间的延长,水渣浆的表观黏度减小,搅拌时间延长到20 min以后,表观黏度基本不再改变。搅拌时间为5 min时的表观黏度最大,此时液化残渣吸附的分散剂量还很少,表面仍具有较强疏水性,颗粒间力的作用还很强,极易发生聚集造成剪切困难,表观黏度增大。液化残渣加入量一定时,水渣浆表观黏度越小越好,在实验范围内,搅拌时间为20 min即可使水渣浆的表观黏度达到最低,因此,在后续实验中搅拌时间确定为20 min。

从表2可以看出,液化残渣表面含氧官能团量很少,说明它具有很强的疏水性,在水这种极性溶剂里,极易聚集成颗粒簇阻碍分散剂的吸附。在搅拌作用下,颗粒相互碰撞发生分散,增加了分散剂在颗粒表面吸附的机会。Yavuz等<sup>[14]</sup>的研究结果也表明,分散剂在颗粒表面的吸附随着搅拌的进行而进行,搅拌一旦停止,吸附也随之停止。因此,搅拌时间太短,颗粒聚集在一起使水渣浆表观黏度增大;而



当分散剂在颗粒表面达到吸附平衡,再延长搅拌时间也不会进一步降低表观黏度,所以制备水渣浆需要确定最佳搅拌时间。

### 2.3 分散剂(NSF, 萘磺酸盐类)的加入量对水渣浆性质的影响

改变分散剂NSF的加入量0.5%~2.0% (干渣基)制备水渣浆,得到不同的分散剂加入量(NSF)下水渣浆的流变特性曲线,见图3。

从图3(a)中可以看出,分散剂加入量小于1.0%时,水渣浆流变特性曲线的变化趋势大致相同,而加入量大于1.0%后,变化趋势发生改变,这可能是由于分散剂在液化残渣表面的吸附层发生了改变。从图3(b)可以看出,分散剂NSF的加入量从0.5%增加到1.0%,浆体表观黏度急剧下降,分散剂的加入量从1.0%到2.0%,表观黏度值趋于稳定且略有上升。这与Yavuz等和Dincer等<sup>[14,15]</sup>关于分散剂NSF加入量对水煤浆影响的研究结果是一致的。

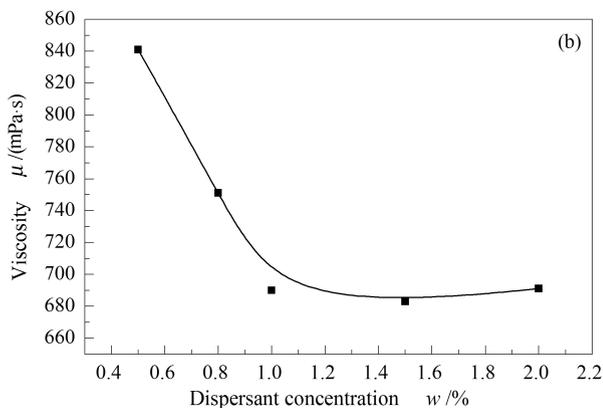


图3 (a)不同的分散剂加入量(NSF)下水渣浆的流变特性曲线;  
(b)分散剂(NSF,萘磺酸盐类)的加入量对水渣浆表观黏度的影响

Figure 3 (a) Rheological curves of DCLRWS for different dosage of dispersant NSF;  
(b) Apparent viscosity of DCLRWS with different dosage of NSF

液化残渣含氧官能团含量低、含碳量高、表面疏水性较强,所以认为分散剂NSF主要是以疏水端与残渣颗粒疏水区相互作用,而亲水端伸向水中,在颗粒表面形成一层具有一定结构的吸附层,使颗粒的润湿性增强、空间位阻增大,并且由于分散剂自身所带电荷使颗粒的电负性增强。吸附层产生的空间位阻作用以及电负性产生的静电斥力作用抑制了液化残渣颗粒相互靠近,使它们可以分散地存在于水中。根据邹立壮等<sup>[16]</sup>的研究,分散剂NSF分子以卧式多点的方式吸附在颗粒表面,分子主链上没有包括疏水基团在内的支链,伸向溶液中的疏水基团,主

要是没有作为活性点吸附到煤表面上的萘环,所以不易发生多层吸附。因此,在一定范围内,分散剂NSF吸附量越多,空间位阻和静电斥力越大,对液化残渣颗粒的分散越有利。但是当加入的分散剂量超过其在颗粒表面的饱和吸附量时,多余的分散剂电离出的离子会影响吸附层的结构,使空间位阻和静电斥力减小,液化残渣颗粒相互靠近的趋势增加,表现为水渣浆黏度增大。从图4也可以看出,在一定范围内,随着分散剂NSF加入量的增多,液化残渣颗粒表面的Zeta电势不断增大,当超过饱和吸附量时,Zeta电势又有所下降。

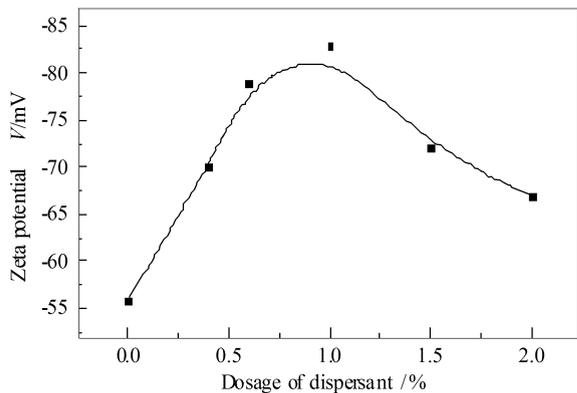


图 4 分散剂 NSF 在液化残渣表面的 Zeta 电位  
Figure 4 Zeta potential of dispersant NSF on DCLR-water interface

## 2.4 水渣浆定黏质量分数的确定

分别使用 NSF 和 SL 分散剂制备水渣浆,测定不同质量分数下水渣浆的表观黏度,见图 5。

从图 5 中可以看出,使用同一种分散剂制备的水渣浆表观黏度均随着质量分数的增大而增大,这是由于水渣浆加入量增大,浆体中颗粒量增多,自由

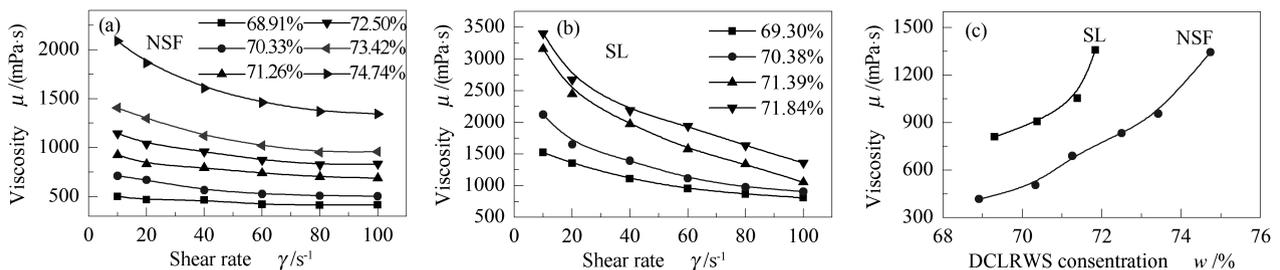


图 5 (a)、(b) 不同质量分数水渣浆的流变特性曲线(NSF、SL);(c) 水渣浆的质量分数对其表观黏度的影响  
Figure 5 (a)、(b) Rheological curves of DCLRWS with different loadings of DCLR (NSF, SL);  
(c) Apparent viscosities of DCLRWS with different loadings of DCLR

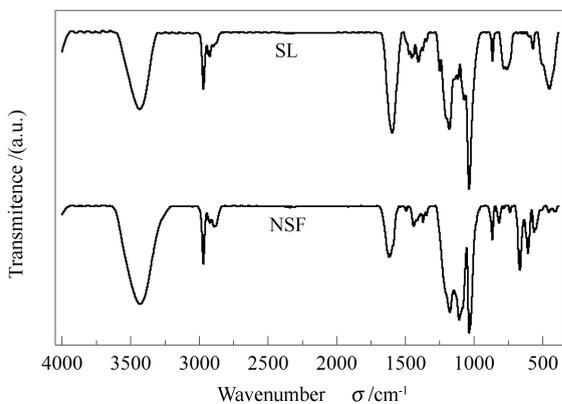


图 6 分散剂 NSF 和 SL 的红外光谱图  
Figure 6 FT-IR spectra of dispersants (NSF and SL)

由于 NSF 中 Ar-OH 和  $-\text{SO}_3^-$  基团含量多,且  $-\text{SO}_3^-$  基团负电性强,所以 NSF 吸附在液化残渣表

面后,颗粒的亲水性和负电性会显著增大。支链复杂的 NSF 吸附在液化残渣表面后,颗粒间的空间位阻增大,颗粒在介质中的分散性增大。根据分散剂的作用机理,加入相同量的 NSF 和 SL,NSF 使液化残渣的亲水性和负电性更增强,空间位阻更大,因此,对于液化残渣,分散剂 NSF 更适合于水渣浆的制备。

水减少,剪切阻力增大,表现为表观黏度增大。实验结果表明,使用分散剂 NSF 和 SL 制备的水渣浆的定黏质量分数分别为 73.5% 和 71.0%,两者相差 2.5% 左右。两种分散剂制备的水渣浆稳定性均较差,24 h 有软沉淀产生,48 h 硬沉淀产生,这说明吸附分散剂后液化残渣颗粒之间形成的三维网状结构稳定性并不好。

两种分散剂的作用下,液化残渣的成浆性相差很大,达到 2.5%,这与两种分散剂的化学结构有关。分散剂 NSF 和 SL 的 KBr 压片红外光谱图见图 6,在  $3440\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 Ar-OH 的伸缩振动产生的, $2900\text{ cm}^{-1}$  附近处出现的三个较弱的吸收峰产生于  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动。 $900\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  和  $625\sim 700\text{ cm}^{-1}$  的峰归属于  $-\text{SO}_3^-$  的吸收峰, $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$  的峰归属于苯环上支链的吸收峰。相比于分散剂 SL,分散剂 NSF 在  $3440$ 、 $1100$ 、 $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰均要强一些,说明分散剂 NSF 的 Ar-OH 和  $-\text{SO}_3^-$  基团含量多,而且苯环上的支链更复杂,这与文献<sup>[17]</sup>中报道的分析结果一致。

面后,颗粒的亲水性和负电性会显著增大。支链复杂的 NSF 吸附在液化残渣表面后,颗粒间的空间位阻增大,颗粒在介质中的分散性增大。根据分散剂的作用机理,加入相同量的 NSF 和 SL,NSF 使液化残渣的亲水性和负电性更增强,空间位阻更大,因此,对于液化残渣,分散剂 NSF 更适合于水渣浆的制备。

## 2.5 煤直接液化残渣制备水渣浆的流变性质

水渣浆的流变性符合 Herschel-Bulkley 模型,采用非线性拟合图 7(a)、(b) 中的曲线可得到水渣浆流变性指数,分散剂 NSF 和 SL 制备的水渣浆流变性指数与其质量分数的关系见表 4。

从表 4 中可以看出,使用分散剂 NSF 制备的水渣浆,流变性指数  $n$  为  $0.80\sim 1.00$ ,均小于 1,流变性属于屈服假塑性,说明水渣浆具有剪切稀化的性

质;而使用分散剂 SL 制备的水渣浆,流变性指数

$n \leq 0.60$ ,流变性能均优于使用 NSF 制备的水渣浆。

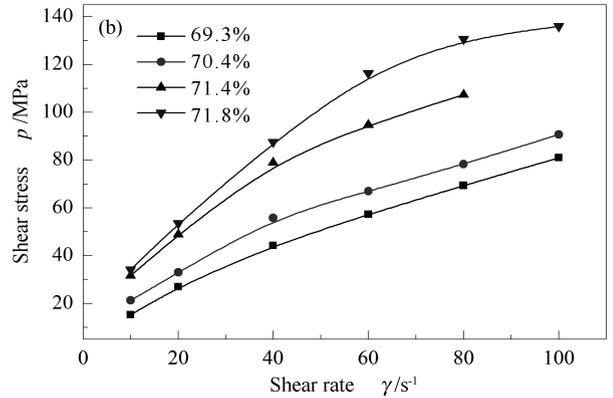
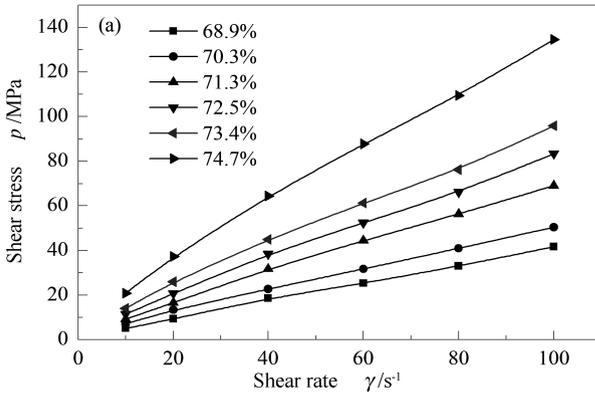


图7 水渣浆(NSF、SL)质量分数对水渣浆流变性的影响

Figure 7 Rheological curves of DCLRWS with different loadings of DCLR

(a): NSF; (b): SL

表4 水渣浆质量分数对流变性指数的影响

Figure 4 Effect of DCLR loading on rheological exponential

Dispersant	DCLR loading $w / \%$	Rheological exponential $n$	Correlation coefficient $R^2$
NSF	68.9	0.93	0.997 4
	70.3	0.92	0.998 9
	71.3	0.84	0.999 5
	72.5	0.89	0.997 6
	73.4	0.86	0.997 2
	74.7	0.83	0.999 0
SL	69.3	0.60	0.999 6
	70.4	0.46	0.995 1
	71.4	0.29	0.993 9

使用两种分散剂制备的水渣浆流变性均为屈服假塑性,说明吸附了分散剂的液化残渣颗粒之间形成了三维网状结构,剪切作用使分布在三维网状结构空隙中的自由水释放出来,颗粒间运动阻力减小,黏度降低。但是相比于分散剂 NSF 制备的水渣浆,使用分散剂 SL 制得的水渣浆流变性指数小,说明其形成的三维网状结构更稳定,剪切降黏作用更显著,从而屈服假塑性更强。

## 2.6 液化残渣的表面性质对水渣浆性质的影响

从实验结果可以看出,在最佳制浆条件下,液化残渣成浆性较高,使用两种分散剂制浆的质量分数均达到70%以上,水渣浆的流变性也较好,为假塑性,但是水渣浆的稳定性较差,有待进一步提高。液化残渣的成浆性主要与它的性质和分散剂的结构有关,其中,液化残渣的性质主要有孔隙率、表面含氧官能团、最高内在水分等对水渣浆的性质影响较大。

从表2中可以看出,液化残渣的孔隙极不发达,基本可以认为用吸氮法测出的BET比表面积主要

是残渣颗粒的外表面积,而孔容主要是颗粒间的孔隙体积。从图8烘干后的水渣浆的SEM照片中也可以看出,颗粒表面大部分都是平整的,只有少部分的突起,基本没有孔隙,这与BET的分析结果一致。

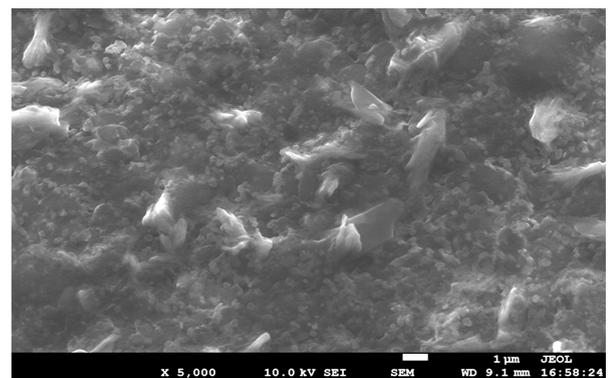


图8 液化残渣的SEM照片

Figure 8 SEM of DCLR

图9给出了液化残渣的漫反射红外光谱图,3400  $\text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰应归属于醇、酚等的-OH伸缩

振动峰,此处的吸收峰强度不大,而 $1\ 100 \sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ -C-O-C-的吸收峰强度也不大,说明残渣中含氧官能团含量少,这与元素分析的结果一致。谷小会等<sup>[18]</sup>也认为由于氢气参与反应,煤中的绝大多数活泼官能团如酚羟基(R-OH)、羧基(R-COOH)、醌基以及羰基等已部分或全部脱除,因此,残渣的氧含量相比于原煤要低很多。

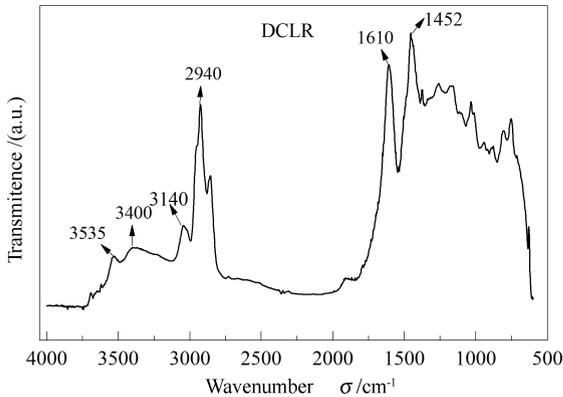


图9 液化残渣的漫反射红外光谱图

Figure 9 FT-IR spectrum of DCLR

煤的最高内在水分一般为 $0.5\% \sim 25\%$ ,液化残渣的最高内在水分较少为 $1.0\%$ ,这与前面提到

的液化残渣具有极不发达的孔隙和含量甚微的含氧官能团(-COOH、Ar-OH)有关。尉迟唯等<sup>[19]</sup>研究了不同煤质因素对水煤浆性质的影响,发现最高内在水分与煤成浆性有较好的相关性,最高内在水含量越低,成浆质量分数越高。液化残渣最高内在水分很低,因此,它可以制备出具有较高浓度的水渣浆。

### 3 结论

由于煤直接液化残渣具有较高的碳含量、极不发达的孔隙和含量甚微的含氧官能团、颗粒表面疏水性很强、最高内在水分含量低等性质,其制备的水渣浆质量分数较高。实验获得的最佳制浆工艺参数,Alfred 粒径分布,搅拌时间 20 min,分散剂为 NSF 时定黏质量分数达到 73.5%,分散剂为 SL 时定黏质量分数达到 71.0%,两种分散剂制备的水渣浆均为屈服假塑性流体。分散剂 NSF 的分散降黏效果优于分散剂 SL,但后者制备的水渣浆的流变性优于前者。两种分散剂制备的水渣浆稳定性均较差,考虑到水渣浆的应用,尚需寻找与煤直接液化残渣相匹配的稳定剂或是通过配煤的方式来提高其稳定性。

### 参考文献

- [1] 舒歌平, 史士东, 李克健. 煤炭液化技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003: 179. (SHU Ge-ping, SHI Shi-dong, LI Ke-jian. Coal liquefaction technology[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2003: 179.)
- [2] 史士东. 煤加氢液化工程基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 398. (SHI Shi-dong. Engineering fundamental of direct coal liquefaction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 398.)
- [3] 楚希杰. 神华煤直接液化残渣热解和气化反应性基础研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2008. (CHU Xi-jie. Pyrolysis and gasification characteristic of Shenhua coal direct liquefaction residue[D]. Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, University of Chinese Academy of Sciences, 2008.)
- [4] ZHU J F, ZHANG G H, LI J G, ZHAO F. Synthesis, adsorption and dispersion of a dispersant based on starch for coal-water slurry[J]. Colloid Surface A, 2013, **422**: 165-171.
- [5] KAUSHAL K T, SIBENDRA K B, KUMARESH C B, SOMNATH B, KAMLESH K M. High-concentration coal-water slurry from Indian coals using newly developed additives[J]. Fuel Process Technol, 2003, **85**(1): 31-42.
- [6] DEBADUTTA D, UMA D, JIBARDHAN M, PRAMILA K M. Improving stability of concentrated coal-water slurry using mixture of a natural and synthetic surfactants[J]. Fuel Process Technol, 2013, **113**: 41-51.
- [7] RUIKUN W, JIANZHONG L, FUYAN G, JUNHU Z, KEFA C. The slurring properties of slurry fuels made of petroleum coke and petrochemical sludge[J]. Fuel Process Technol, 2012, **104**: 57-66.
- [8] LI W D, LI W F, LIU H F. Effects of sewage sludge on rheological characteristics of coal-water slurry[J]. Fuel, 2010, **89**(9): 2505-2510.
- [9] 龚凯峰, 刘鑫, 孙晔, 王辅臣. 一种新型水煤浆气化原料——水渣浆[J]. 上海煤气, 2009, (3): 3-6. (GONG Kai-feng, LI Xin, SUN Hua, WANG Fu-chen. A new type material of coal-water slurry gasification-coal liquefaction residue water slurry[J]. Shanghai Gas, 2009, (3): 3-6.)
- [10] 罗进成, 郑化安, 门长贵, 袁善禄, 谢馨馨. 煤液化残渣制浆研究[J]. 现代化工, 2012, **32**(4): 76-79. (LUO Jin-cheng, ZHENG Hua-an, MEN Chang-gui, YUAN Shan-lu, XIE Xin-xin. Study on the pulping of coal liquefaction residues[J]. Modern Chemical Industry, 2012, **32**(4): 76-79.)
- [11] 杨东杰, 郭闻源, 李旭昭, 王玥, 邱学青. 不同相对分子质量对接枝磺化木质素水煤浆分散剂吸附分散性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(1): 20-25. (YANG Dong-jie, GUO Wen-yuan, LI Xu-zhao, WANG Yue, QIU Xue-qing. Effects of molecular weight of grafted lignin on its dispersion and adsorption properties as a dispersant for coal water slurries[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, **41**(1): 20-25.)
- [12] 尉迟唯, 李保庆, 李文, 陈皓侃. 中国不同变质程度煤制备水煤浆性质研究[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(2): 155-160. (YU Chi-wei, LI Bao-qing, LI Wen, CHEN Hao-kan. Study on the properties of coal water slurry prepared with different coal ranks[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(2): 155-160.)

- [13] 叶菁. 粉体科学与工程基础[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 43.  
(YE Jing. Fundamentals of powder science and technology[M]. Beijing: Science press, 2009: 43.)
- [14] YAVUZ R, KUC S, UKBAYRAK. An investigation of some factors affecting the dispersant adsorption of lignite[J]. Powder Technol, 2001, **119**(2/3): 89-94.
- [15] DINÇER H, BOYLU F, SIRKECI A A and ATESOK G. The effect of chemicals on the viscosity and stability of coal water slurries[J]. Int J Miner Process, 2003, **70**(1/4): 41-51.
- [16] 邹立壮, 朱书全, 王晓玲, 郭相坤, 崔广文. 不同水煤浆分散剂与煤之间的相互作用规律研究: X 分散剂在煤粒表面上的吸附作用特征[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(1): 10-14.  
(ZOU Li-zhuang, ZHU Shu-quan, WANG Xiao-ling, GUO Xiang-kun, CUI Guang-wen. Interaction between different CWS dispersants and coal: X adsorptive characteristics of dispersant on coal surface[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, **34**(1): 10-14.)
- [17] FAN Y L, HU H Q, JIN L J, ZHU S W, ZHANG Q M. Static stability and rheological behavior of lignite char-water mixture[J]. Fuel, 2013, **104**: 7-13.
- [18] 谷小会. 神华煤直接液化残渣结构特性的探讨[D]. 北京: 煤炭科学研究总院北京煤化工分院, 2005.  
(GU Xiao-hui. Study on the structure characters of Shenhua coal direct liquefaction residue[D]. Beijing: Beijing research institute of coal chemistry, 2005.)
- [19] 尉迟唯, 李保庆, 李文, 陈皓侃. 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 Bao-qing, LI Wen, CHEN Hao-kan. 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.)

## 欢迎订阅第42卷(2014年)《燃料化学学报》

《燃料化学学报》是中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办, 科学出版社出版的学术性刊物。创刊于1956年, 公开发行。本刊是我国能源领域中重要的学术性期刊。设有研究快报、研究论文、研究简报、综述和知识介绍等栏目。主要报道国内在燃料化学、化工及其交叉学科的基础研究等领域内的科技新成就和最新进展, 刊登具有较高学术水平和应用价值的论文, 既传播知识, 交流学术思想, 又促进了经济发展并为培养人才作贡献。

《燃料化学学报》已连续多年入选国内外检索系统, 国外如: “CA” “Ei” “AJ” “International Chemical Engineering” “Fuel and Energy Abstract” “Coal Abstracts” 美国“American Petroleum Institute Central Abstracting and Information Services” “美国剑桥科技文摘(CSA)” 等。国内如: 《中国学术期刊文摘》《中国化学化工文摘》《中国科学引文数据库》《中国化学文献数据库》《中国科技期刊题名数据库》《中国科技论文统计与分析数据库》《中国矿业文摘》《中国科技论文统计与分析》等; 连续几年入选“CA”千种表。已成为《中国期刊网》《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》源期刊、《万方数据系统期刊数据库》源期刊, 2001年度获新闻出版总署授予的“中国期刊方阵双效期刊”。并多次获国家、中国科学院、华北地区优秀期刊奖。

《燃料化学学报》为月刊, A4开本, 128页, 全部为铜版纸印刷, 每册定价25元, 全年300元(含邮资)。欢迎广大读者在当地邮局订阅(邮政代号: 22—50)。若需过刊或漏订, 可随时与编辑部联系。

联系地址: 太原市桃园南路27号《燃料化学学报》编辑部

邮政编码: 030001

电话: 0351-2025214 4066044

传真: 0351-2025214

电子信箱: rlhx@sxicc.ac.cn