

文章编号 : 0253-2409(2005)04-0421-05

壬基酚聚氧乙烯醚聚合度对水煤浆浆体性质的影响

李永昕, 丁永杰, 陈兴权

(宁夏大学 天然气转化自治区重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘要:研究了壬基酚聚氧乙烯醚型添加剂的聚合度对变质程度不同的8种煤所制得的水煤浆浆体性质的影响规律。结果表明,壬基酚聚氧乙烯醚添加剂的聚合度对于8种煤所制得的水煤浆的成浆性、流变性以及静态稳定性均有一定的影响,存在一最佳范围。研究还发现,用壬基酚聚氧乙烯醚型添加剂制备水煤浆时,该添加剂的作用与煤的分析基水分质量分数、丝质组分质量分数以及孔体积之间存在着相关性。

关键词:水煤浆;聚合度;壬基酚聚氧乙烯醚

中图分类号:TQ53 文献标识码:A

在工业应用中,水煤浆不仅要有较高的质量分数和较低的表观黏度,而且要有良好的流变性能和长时间的稳定性。良好的流变性能和长时间的稳定性有利于水煤浆的储存、运输、管道输送、雾化及燃烧^[1]。水煤浆的成浆性、流变性及静动态稳定性除了与煤质本身的性质密切相关外,还与添加剂有关。20世纪80年代以来,国内外在水煤浆添加剂方面做了大量的研究工作,研制并筛选出一批性能优良的添加剂。但是,添加剂的研制及筛选基本上是经验性和半经验性的,使得这项工作耗费大量的时间和经费^[2~6]。目前,国内外学者对添加剂的分子结构特征与煤质及煤浆浆体各性质之间的相关性的研究较少,且缺乏系统性。用来制备水煤浆的非离子型添加剂主要是聚氧

乙烯醚和聚氧乙烯/聚丙烯嵌段聚醚两大类,这类添加剂具有分子的亲水亲油性和相对分子质量易于调节和控制的优点,不受水质及煤中可溶物的影响,适宜制备高质量分数水煤浆。研究选用不同变质程度的8种原煤和5种不同聚合度的壬基酚聚氧乙烯醚型添加剂,考查了该类添加剂的聚合度与煤质及煤浆浆体各性质间的匹配规律。

1 实验部分

1.1 煤样 选用不同变质程度的8种煤样,所有煤样均采用干法磨碎,筛分各粒度级的粉煤,并按照Funk^[7]提出的“Alfred”粒度分布要求配制成制浆煤样。煤质及煤的岩相显微组分分析见表1和表2。

表1 煤质分析
Table 1 Analyses of coal properties

Coal	Proximate analysis $w/\%$			Ultimate analysis $w_{daf}/\%$					O/C	MHC [*] /%
	M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	C	H	O	N	S		
No. 1	0.83	9.42	11.10	91.34	3.04	4.64	0.87	0.11	0.0508	2.0
No. 2	0.99	34.23	29.27	84.64	4.96	7.04	1.11	2.25	0.0832	2.0
No. 3	2.64	6.69	36.14	84.88	5.03	8.42	1.28	0.40	0.0992	4.5
No. 4	1.80	12.76	6.69	92.22	2.70	3.64	1.09	0.35	0.0395	6.0
No. 5	1.95	4.14	28.30	84.13	4.64	9.54	1.22	0.46	0.1134	6.5
No. 6	1.81	5.42	28.94	84.92	4.64	8.13	1.17	1.14	0.0957	5.0
No. 7	0.78	12.71	15.59	88.88	3.95	5.80	1.14	0.22	0.0653	6.0
No. 8	1.14	6.55	36.29	86.30	4.43	7.06	1.23	0.97	0.0818	4.0

* MHC : maximum holding capacity of moisture

收稿日期:2004-12-27;修回日期:2005-06-06。

基金项目:国家自然科学基金(50366001)。

作者简介:李永昕(1957-),男,河南安阳人,博士,教授,物理化学专业。E-mail:liyxn@nxu.edu.cn。

表 2 煤岩显微组分分析

Table 2 Petrographical analysis of coal macerals

Coal	Group maceral $w/\%$				\overline{R}_{\max}
	vitrinite	inertinite	exinite	mineral	
No. 1	41.1	53.3	0.0	5.5	2.37
No. 2	47.9	38.4	0.7	13.0	1.22
No. 3	41.8	48.2	8.1	1.9	0.73
No. 4	83.7	12.5	0.0	3.8	4.17
No. 5	39.9	57.8	1.9	0.4	0.86
No. 6	33.7	64.5	1.0	0.8	0.84
No. 7	65.5	32.0	0.0	2.5	1.78
No. 8	60.9	33.6	3.2	2.3	0.78

1.2 煤孔体积和比表面积测试 8 种煤样的孔体积和比表面积测试均在美国麦克公司 ASAP2010M 型物理吸附分析仪上完成,测试结果见表 3。

1.3 试剂 水煤浆添加剂选用壬基酚聚氧乙烯醚(南京汉德化工有限公司),聚合度分别为 20、40、50、80 和 100。

1.4 水煤浆的制备 所有煤样均在完全相同的条件下制备。水煤浆的制备和表征见文献 [8]。添加剂的加入量为干基煤质量的 1%。黏度采用 NXS-11A 型旋转黏度计测定。将在 $(1\,000 \pm 50) \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (剪切速率 28.38 s^{-1}) 下制的浆样 50 mL,置于 100 mL

表 3 不同变质程度煤的孔体积和比表面积分布

Table 3 Pore volume and area distributions of different coals

Coal	2 nm ~ 100 nm		100 nm ~ 300 nm	
	pore volume	pore area	pore volume	pore area
	$v/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$A/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$v/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$A/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
No. 1	0.005 03	2.592	0.002 80	0.084
No. 2	0.010 71	3.428	0.007 51	0.205
No. 3	0.004 77	1.586	0.004 46	0.124
No. 4	0.022 89	18.841	0.005 53	0.150
No. 5	0.006 59	2.280	0.006 10	0.169
No. 6	0.007 14	2.883	0.004 87	0.125
No. 7	0.007 12	2.556	0.063 15	0.151
No. 8	0.011 94	2.610	0.005 84	0.151

量筒(内径 17 mm)中密封,用于稳定性测定。稳定性评价采用棒落法,以浆样底层产生沉淀的时间为准。

2 结果与讨论

2.1 壬基酚聚氧乙烯醚型添加剂的聚合度对水煤浆成浆性的影响规律 成浆性黏度为 $1\,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (剪切速率为 28.38 s^{-1}) 浆体的定黏质量分数表示。不同聚合度的壬基酚聚氧乙烯醚添加剂对 8 种煤成浆性的影响见图 1。

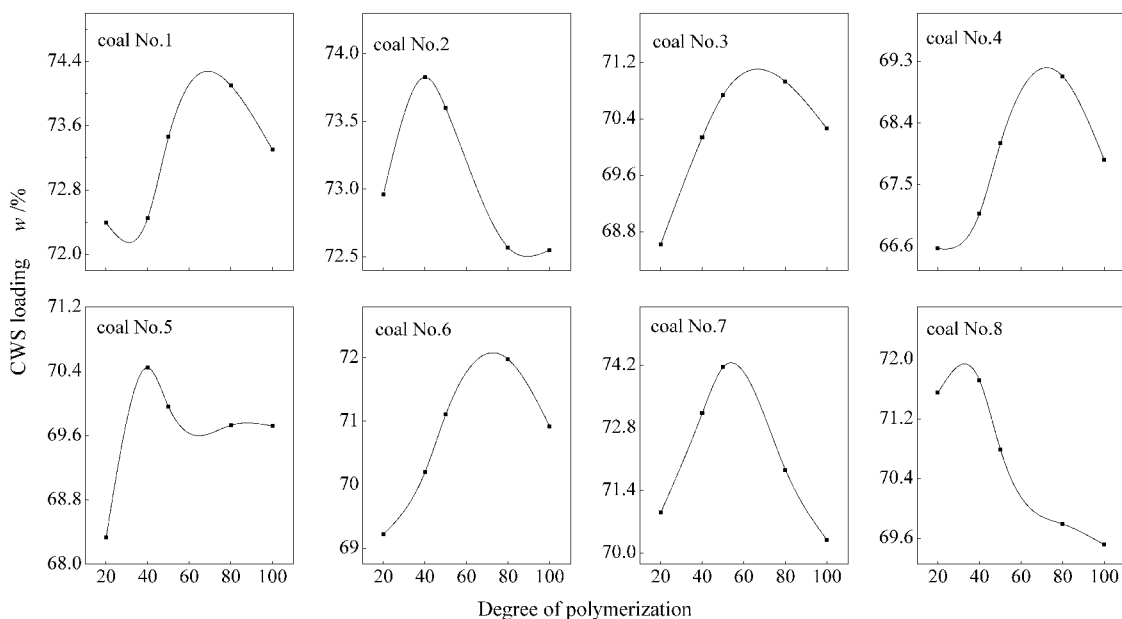


图 1 添加剂的聚合度对水煤浆成浆性的影响

Figure 1 Effect of additive polymerization degree on the slurryability of coal water slurry

由图 1 可以看出,在一定范围内随着聚合度的增加 8 种煤的成浆性明显提高,但是当聚合度过高时成浆性又明显下降。即添加剂的聚合度过低或过

高对 8 种煤的成浆均不利。

为研究壬基酚聚氧乙烯醚添加剂与该 8 种煤成浆性的匹配关系,对 8 种煤的最佳成浆质量分数(即图 1

中最大值所对应的 y 值)与煤质特性数据(见表1、表2及表3)进行多元线性逐步回归分析。结果如下:

回归方程: $C = 77.002 - 2.164 \times [M_{ad}] - 171.381 \times [v]$,
复相关系数: $R = 0.938$,

偏相关系数: $r_{[M_{ad}]} = -0.9106$ $r_{[v]} = -0.8445$ 。

式中: C : 最佳成浆质量分数 $[M_{ad}]$: 分析基水分 $[v]$: 孔体积(孔径为 $2 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$)

由文献[9]可知 $[M_{ad}]$ 回归系数的显著性检验 $P = 0.004$ 明显小于 0.01 。说明分析基水分对最佳成浆质量分数的影响十分显著。 $[v]$ 回归系数的显著性检验 $P = 0.017 < 0.05$ 。煤样的孔径为 $2 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 的孔体积对最佳成浆质量分数的影响较为显著。

从上述回归分析结果来看,回归效果十分显著。煤质特性数据中的 $[M_{ad}]$ 和 $[v]$ 对煤的成浆性贡献最大。从回归方程来看 $[M_{ad}]$ 和 $[v]$ 的回归系数均为负值,说明煤样的 $[M_{ad}]$ 和 $[v]$ 均较小时对煤的成浆性有利。

分析基水分一般是吸附或凝聚在煤粒内部毛细孔($d < 100 \text{ nm}$)中的水分,所以分析基水分和孔径

为 $2 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 的孔体积对煤的成浆性的影响理论上是一致的,即孔径为 $2 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 的孔体积越小,吸附或凝聚在煤粒内部毛细孔中的水分也越少,分析基水分也就越少,煤的成浆性越好。孔径为 $2 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 的孔体积小和分析基水分少的煤制浆时,作为分散介质的自由水相应越多,也就能有效的降低浆体的表观黏度,有利于提高煤的成浆性。

在使用壬基酚聚氧乙烯醚添加剂制浆时,分析基水分质量分数和孔径为 $2 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 的孔体积均较小的煤种才可以制备出较高质量分数的水煤浆。

2.2 壬基酚聚氧乙烯醚型添加剂的聚合度对水煤浆流变性的影响规律 选用表观黏度相近(1000 ± 50) $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的浆体的流变数据,根据流变方程 $\tau = KD^n$ 作回归分析,得到流变指数 n ,方程中 τ 为剪切应力 D 为剪切速率 K 为稠度系数 n 为流变指数。 $0 < n < 1$ 时浆体表观黏度随 D 的增加而减少,即具有切稀作用,为假塑性流体。 $n > 1$ 时浆体表观黏度随 D 的增加而增加,为胀塑性流体。以流变指数 n 对添加剂的聚合度作图,结果如图2所示。

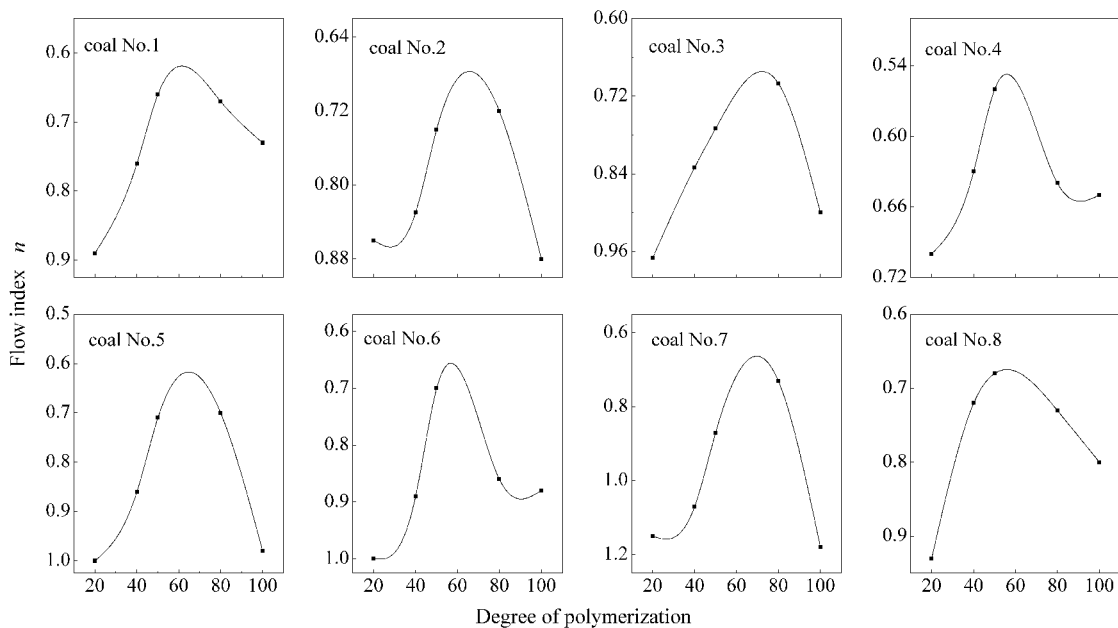


图2 添加剂的聚合度对水煤浆流变指数的影响

Figure 2 Effect of additive polymerization degree on the flow index of coal water slurry

图2的结果表明,当聚合度过低或过高时,浆体的流变指数均较大,趋向胀塑性流体。聚合度在65左右时,8种煤所制得的浆体的流变指数基本达到最小值且均小于1,浆体呈现为较好的假塑性流体;如No.7煤样,当聚合度较低和较高时浆体均为胀塑性流

体,流变指数均大于1。聚合度为45~90时浆体由胀塑性流体转变为假塑性流体,流变指数小于1。聚合度在69左右时流变指数达到最低值,浆体呈现较好的塑变性。

由于壬基酚聚氧乙烯醚型添加剂的分子结构为

直链型,且其聚合单元是亲水性的氧乙烯,当聚合度较低时,分子线度较短,亲水性较低。添加剂吸附于煤粒表面时,煤粒表面水化层较薄并且煤粒间的空间位阻效应相对于重力场作用显得较小,所以,静态时煤粒间形成紧密堆积,当煤粒受外力剪切后,易形成混乱松散的排列结构,导致浆体黏度增大,即形成所谓的胀塑性流体^[10],高聚合度的添加剂吸附于煤粒表面时,虽然煤粒间形成了有效的空间位阻,但是添加剂分子之间相互交联形成网络结构,当煤粒受外力剪切后,煤粒间的碰撞几率就更大,分子间的交联加剧,因而使浆体的表观黏度增加,也会表现为胀塑性流体。聚合度适中的添加剂有利于获得较好的浆体流变性。

对 8 种煤的最佳流变指数(即图 2 中最大值所对应的 y 值)与煤质特性数据(见表 1、表 2 及表 3)进行多元线性逐步回归分析。得到如下结果:

回归方程: $n = 0.691 - 0.0313 \times [R_{\max}]$,

复相关系数: $R = 0.848$ 。

式中: n 最佳流变指数 $[R_{\max}]$; 镜质组最大反射率平均值。

由文献[9]可知, $[R_{\max}]$ 的回归系数的显著性检验 $P = 0.008$, 明显小于 0.01, 说明镜质组最大反射率平均值对浆体流变指数的影响十分显著。

从上述回归分析结果来看,回归效果显著。在一定范围内,镜质组最大反射率平均值越大,浆体的流变性指数越小,越有利于浆体向假塑性流体转变。由于镜质组最大反射率平均值与煤的变质程度有较好的正线性相关性。所以说较高变质程度的煤在使用壬基酚聚氧乙烯醚添加剂制浆时浆体的流变指数较低,流型较好,变质程度低的煤则相反。所以,使用壬基酚聚氧乙烯醚为制浆添加剂时,在一定范围内,煤的变质程度越高,所制得的浆体流变指数越小,浆体越有利于向假塑性流体转变。

2.3 壬基酚聚氧乙烯醚型添加剂的聚合度对水煤浆静态稳定性的影响规律 8 种煤样分别使用 5 种聚合度不同的非离子添加剂制得的浆体的静态稳定性如表 4 所示。

从表 4 中可以发现,使用不同聚合度的壬基酚聚氧乙烯醚型添加剂制浆时,8 种煤所制浆体的稳定性呈现一定的规律性变化。其中, No. 4 煤样所制

得浆体的静态稳定性显著较高,使用聚合度为 50 的添加剂时浆体的稳定长达 36 d。从煤质特征分析, No. 4 煤样的惰性组(inertinite)质量分数明显低于其他煤样,据文献[11]报道:当丝质组质量分数低于 30% 时,煤浆产生软沉淀都在 15 d 以上。这表明,对于浆体的静态稳定性来说,煤质的影响比聚合度更显著。

表 4 添加剂的聚合度对水煤浆静态稳定性的影响

Figure 4 Effect of additive polymerization degree on static stability of coal water slurry

Coal	Static stability t/h				
	additive polymerization degree				
	20	40	50	80	100
No. 1	12	24	96	24	24
No. 2	36	72	240	48	216
No. 3	24	72	60	96	24
No. 4	600	816	864	648	840
No. 5	24	36	36	36	36
No. 6	12	12	12	12	72
No. 7	12	12	12	12	24
No. 8	12	12	12	12	24

使用低聚合度的添加剂时,浆体中煤粒的沉降速度较快,1 d、2 d 浆体就会产生沉淀。可能是由于低聚合度添加剂的分子线度较短,煤粒间的空间位阻较小,不足以将煤粒稳定的分散于水相中,煤粒间很快团聚、沉淀,使用高聚合度的添加剂时,虽然浆体中煤粒的沉降速度较慢,但是浆体很快失去流动性,然后慢慢变硬。产生该现象的原因是由于添加剂的聚合单元是亲水性的氧乙烯,聚合度越大,其亲水性越强,煤粒表面的水化膜越厚,充当分散介质的自由水分就越少,浆体的流动性就越差;壬基酚聚氧乙烯醚添加剂的分子为线性结构,聚合度越高,分子线度越长,吸附在煤粒表面的添加剂分子以及分散介质水中的添加剂分子相互纵横交错,形成空间网络式结构,将自由水分割包裹,也使浆体失去流动性。这样两种因素共同作用下,浆体中的自由水分就比较少,当水分稍有析出或蒸发时,浆体就会完全失去流动性,进而变硬。只有聚合度适中时,浆体的稳定性才较高,煤粒既能均匀地分散于水相中且浆体也不至于很快失去流动性。

参考文献:

[1] 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的性质研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 155-160.

(YUCHI 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.)
- [2] AKTAS Z, WOODBURN E T. Effect of addition of surface active agent on the viscosity of a high concentration slurry of a low-rank British coal in water[J]. Fuel Process Technol, 2000, 62(1):1-15.
- [3] DINCER H, BOYLU F, SIRKECI A A, 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.
- [4] 李永昕, 孙成功, 李保庆, 陈诵英. 水煤浆添加剂研究评述[J]. 煤炭转化, 1997, 20(1):8-13.
(LI Yong-xin, SUN Cheng-gong, LI Bao-qing, CHENG Song-ying. A review of development of additives for CWS[J]. Coal Conversion, 1997, 20(1):8-13.)
- [5] 李永昕, 李保庆, 陈诵英, 孙成功. 添加剂分子结构特征与灵武煤水煤浆浆体各性质间的匹配规律研究[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(3):247-252.
(LI Yong-xin, LI Bao-qing, CHENG Song-ying, SUN Cheng-gong. Correlation between structural characteristics of additives and properties of CWS of Lingwu coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1997, 25(3):247-252.)
- [6] 孙成功, 谢亚雄, 李保庆, 李永昕. 分散剂分子结构特征对煤浆浆体流变特性的影响[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(3):214-217.
(SUN Cheng-gong, XIE Ya-xiong, LI Bao-qing, LI Yong-xin. Characterization of dispersant structures and their effect on rheological behaviour of coal water slurry[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1997, 25(3):214-217.)
- [7] FUNK E. Coal-water slurry and methods for its preparation[P]. US Patent, 4282006.
- [8] 吴家珊, 宋永纬, 张春媛. 煤的性质对水煤浆特性的影响[J]. 燃料化学学报, 1987, 15(4):298-299.
(WU Jia-shan, SONG Yong-wei, ZHANG Chun-ai. Effect of coal properties on the characteristics of coal water slurry[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1987, 15(4):298-299.)
- [9] 中国科学院数学研究所数理统计组. 回归分析方法[M]. 北京:科学出版社, 1974.
(Mathematical statistics group of Institute of Mathematics the Chinese Academy of Sciences. Regression analysis[M]. Beijing: Science Press, 1974.)
- [10] 朱书全, 皱立壮, 黄波, 崔广文, 王奇. 水煤浆添加剂与煤之间的相互作用规律研究: I 复合煤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.
(ZHU Shu-quan, ZOU Li-zhuang, HUANG Bo, CUI Guang-wen, WANG Qi. Study on the interaction characteristics between different CWS dispersants and coals: I Effect of the interaction of complex coal particle on CWS rheological behavior[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(6):519-524.)
- [11] 尉迟唯, 李保庆, 李文, 陈皓侃, 王志忠. 煤的岩相显微组分对水煤浆性质的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(5):416-419.
(YUCHI Wei, LI Bao-qing, LI Wen, CHEN Hao-kan, WANG Zhi-zhong. Effect of macerals on the properties of coal water slurry[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(5):416-419.)

Effect of the polymerization degree of polyoxyethylene nonyl phenyl ether on the properties of coal water slurry

LI Yong-xin, DING Yong-jie, CHEN Xing-quan

(Key Laboratory of Natural Gas Conversion of Ningxia, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Additives have usually been used to improve the slurryability and rheological behavior as well as static stability of coal water slurry (CWS). The effect of polymerization degree of polyoxyethylene nonyl phenyl ether (PNPE) on the properties of CWS prepared from 8 coals was investigated. It is found that CWS with high coal content can be prepared when PNPE polymerization degree is in a optimal range from 40 to 80. The relationships between coal properties and maximum concentration of slurry and minimum flow index were analyzed by Multiple Linear Regression method. Regression results suggest that low value of moisture content and low value of small pore volume are favourable to the slurryability of CWS when PNPE additive is added, and large value of vitrinite reflectance (R_{\max}) facilitates the formation of CWS with the rheological behavior of pseudo plasticity. The static stability test results show that the important factors determine the CWS properties are high rank of coal, low inertinite content, and suitable PNPE additive polymerization degree as well as.

Key words: coal water slurry; polymerization degree; polyoxyethylene nonyl phenyl ether

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (50366001).

Author introduction: LI Yong-xin (1957-), male, Ph. D., Professor, majored in physical chemistry. E-mail: liyx@nxu.edu.cn.