

研究论文

不同水煤浆添加剂与煤之间的相互作用规律 (II)

复合煤颗粒间的相互作用对 CWM

表观黏度的影响

邹立壮 朱书全

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要 用 14 种不同变质程度的煤与 12 种分散剂成浆, 测定 168 个 CWM 的表观黏度. 结果表明, 对同种煤, 不同分散剂产生不同的分散降黏效果; 对不同煤, 同种分散剂的分散降黏效果也不同. 通过研究 CWM 相对表观黏度与煤体积浓度的关系, 发现 Frankel 方程中的 k 不仅与颗粒的几何分布有关, 而且与煤质特性紧密相关, 建立了 k 与煤质关系的经验方程, 分析了复合煤粒间的相互作用对 CWM 表观黏度的影响.

关键词 水煤浆 分散剂 表观黏度 复合煤粒 相互作用

中图分类号 TQ 53

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2004) 05-0775-08

INTERACTION CHARACTERISTICS BETWEEN DIFFERENT CWM ADDITIVES AND COALS (II) EFFECT OF INTERACTION OF COMPLEX COAL PARTICLE ON CWM APPARENT VISCOSITY

ZOU Lizhuang and ZHU Shuquan

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining
and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract In this work 168 samples of CWM were prepared from 14 kinds of Chinese coals and 12 dispersants, and the apparent viscosities of these CWM were measured by Haake RV 12 model Rheogeniometer at shear rate $D=100 \text{ s}^{-1}$. Slurries formulated with different dispersants for the same coal or with the same dispersant for different kinds of coal showed obviously different results in the dispersibility and viscosity reduction. The relationship between relative apparent viscosity of CWM and volume fraction of coal in CWM was studied. The result showed that the experiential constant (k) in the Frankel equation was not only dependent on the geometrical distribution of particles but also on the coal properties, and an experiential relationship between constant (k) and coal properties was set up. Furthermore, the effect of interaction of complex coal particles on the apparent viscosity of CWM was discussed.

Keywords CWM, dispersant, apparent viscosity, complex coal particle, interaction

2003-01-20 收到初稿, 2003-04-07 收到修改稿.

联系人及第一作者: 邹立壮, 男, 34 岁, 教授.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50074033).

Received date: 2003-01-20.

Corresponding author: Prof. ZOU Lizhuang. **E-mail:**
zoulizhuang@263.net

Foundation item: supported by the National Natural Science
Foundation of China (No. 50074033).

引 言

水煤浆 (CWM) 的表观黏度是关系到其工业应用效果的重要指标之一。低的表观黏度和良好的流动性, 是 CWM 正常的管道输送, 雾化燃烧和降低能耗的重要保障。CWM 是多组分、多相的复杂粗分散体系, 其表观黏度主要来源于煤粒间各种相互作用所引起的运动阻力。显然煤粒间相互作用的差别, 导致不同 CWM 产生不同的表观黏度。天然煤粒间的相互作用, 主要取决于其自身的物理、化学性质和表面结构特征, 而 CWM 中煤粒间的相互作用与添加剂的结构、性质直接相关。一种优良的分散剂, 不仅要使 CWM 产生理想的流型, 而且在煤含量一定时, 应使 CWM 产生尽可能低的表观黏度。前期工作通过测定不同分散剂与不同煤制浆的流变特性, 研究了复合煤粒间的相互作用对 CWM 流型的影响。作为系统研究工作的一部分, 本文将通过测定不同分散剂与不同煤制浆的表观黏度, 研究复合煤粒间的相互作用对 CWM 表观黏度的影响。

1 实验部分

1.1 煤样与分散剂

实验选用 14 种不同变质程度的煤样: 内蒙古平庄 (NPZ) 褐煤样, 辽宁阜新 (LFX) 长焰煤样, 甘肃靖远 (GJY) 不黏煤样, 山西大同 (SDT) 弱黏煤样, 山东北宿 (SBS) 气煤样, 安

徽淮南 (AHN) 气煤样, 安徽淮北 (AHB) 焦煤样, 山西潞安 (SLA) 瘦煤样, 河北下花园 (XHY) 弱黏煤, 河北唐山 (HTS) 1/3 焦煤样, 河北孙庄 (HSZ) 肥煤样, 河北薛村 (HXC) 贫煤样, 河南鹤壁 (HHB) 贫瘦煤样, 山西阳泉 (SYQ) 无烟煤样。煤质分析表征以及红外光谱分析结果见表 1 和表 2。

实验选用了 12 种不同类型水煤浆分散剂, 其编号为 AD1、AD2 (磺化腐植酸盐系), AD3、AD4 (木质素磺酸盐系), AD5、AD9 (萘系)、AD6 (聚丙烯酸盐), AD7、AD8 (萘磺酸、苯乙烯、马来酸共聚物), AD10 (改性萘系), AD11 (改性聚(甲基)丙烯酸盐), AD12 (改性烷基苯基聚氧乙烯醚)。部分分散剂的 X 光电子能谱 (XPS) 由中国科学院化学研究所测定, 部分分散剂分子中 O、C、S 元素的相对含量见表 3。部分分散剂的分子量由国家标准物质研究中心测定, 结果见表 4。表 4 中同时给出相应分散剂分子的平均旋转末端距。

1.2 磨矿与粒度分析

用破碎机将煤样破碎到 3 mm 以下, 然后用 $\phi 20 \times L23$ 型磨机磨矿。确定不同煤样粗细粒级磨矿时间及混合比例的基本原则是各制浆煤样的平均粒度接近 $55 \mu\text{m}$, 同时堆积效率在 $70\% \pm 1\%$ 。粒度分布由 MICROTRAC 激光粒度仪测定。将磨好的煤样置于密闭的塑料袋中备用。各制浆煤样的粒度分布和堆积效率见表 5。

Table 1 Analysis of coal properties

Coals	Proximate analysis					Ultimate analysis, daf				
	MHC%	M _{ad} %	A _d %	V _{daf} %	TRD _d	C%	H%	O%	N%	S%
NPZ	22.30	16.92	17.96	42.62	1.62	71.09	4.46	20.30	0.90	3.25
LFX	5.80	4.62	10.53	37.05	1.40	81.80	5.23	10.17	1.32	1.18
GJY	5.10	3.61	6.17	33.96	1.40	82.96	4.64	11.52	0.75	0.13
SDT	4.60	2.85	13.17	29.34	1.46	82.10	4.74	11.96	0.92	0.28
XHY	6.70	2.52	13.76	33.37	1.45	83.73	4.66	10.25	1.10	0.26
AHN	3.00	1.52	13.37	40.21	1.41	83.73	5.76	8.68	1.54	0.29
SBS	4.10	1.63	3.95	43.73	1.34	81.80	5.50	7.95	1.32	3.43
HTS	2.40	1.10	6.57	34.60	1.35	85.78	5.20	6.99	1.47	0.56
HSZ	2.30	0.67	13.55	31.33	1.44	86.26	5.33	5.85	1.62	0.94
AHB	2.50	1.00	17.08	22.56	1.45	89.14	4.95	3.88	1.57	0.46
SLA	2.60	0.60	25.84	19.51	1.56	90.98	4.72	2.40	1.41	0.49
HHB	4.60	0.60	13.70	17.21	1.47	89.80	4.48	3.84	1.57	0.31
HXC	3.16	1.69	13.26	13.26	1.48	90.64	4.00	3.37	1.57	0.42
SYQ	3.60	1.75	9.10	9.10	1.47	92.61	3.87	1.83	1.26	0.43

Table 2 IR spectrum peak areas of some functional groups of 14 coals

Coals	—OH, —NH	Ar—H	—CH ₂ , —CH ₃	Ar—O—, C=O	—CH ₂ —, CH ₃	C—O—	Ar—, C=C
	3598—3112 cm ⁻¹	3112—2992cm ⁻¹	2999—2879cm ⁻¹	1724—1527cm ⁻¹	1520—1393cm ⁻¹	1351—1125cm ⁻¹	963—710cm ⁻¹
NPZ	29.53	0.21	4.62	7.72	2.62	2.61	5.02
LFX	29.32	1.09	9.47	16.86	7.07	7.07	9.09
GJY	19.32	1.93	7.39	11.20	4.19	7.30	11.20
SDT	26.37	235	6.96	13.64	5.53	6.73	13.95
XHY	19.59	236	8.67	17.21	7.80	7.04	12.03
AHN	22.51	1.94	10.04	16.71	7.52	6.26	10.31
SBS	24.01	1.15	8.89	16.64	7.36	8.26	11.28
HTS	14.22	2.70	10.32	17.32	9.36	7.95	19.57
HSZ	7.87	3.36	8.85	15.34	7.34	4.18	14.86
AHB	5.11	4.49	7.32	14.79	6.56	0.92	11.10
SLA	2.64	5.89	6.51	13.83	6.29	0.31	13.38
HHB	3.30	6.71	7.31	14.40	6.49	1.91	18.68
HXC	3.01	7.65	4.64	12.78	4.62	0.78	20.13
SYQ	2.09	9.16	3.75	11.64	4.00	0.25	23.40

Table 3 Relative contents of C,H,O elements in some dispersants

Peak	AT%								
	AD1	AD3	AD5	AD6	AD7	AD8	AD9	AD10	AD11
O(1S)	41.84	34.61	25.60	27.92	25.54	31.27	28.50	30.24	30.27
C(1S)	53.21	62.13	65.13	70.92	67.28	60.72	62.07	65.31	58.77
S(2P)	4.96	3.26	9.27	1.16	7.19	8.01	9.43	4.45	10.96
C=O(C)	16.34	10.09	13.25	16.18	3.21	7.88	5.28	10.95	
C—O(C)	8.47	13.10	6.41	29.54	7.64		6.63	9.28	17.03
C—C(C)	75.19	72.81	80.34	54.28	89.15	92.12	88.09	79.78	87.97

Table 4 Molecular weight of mass average(M_w) and molecule revolving tail end distance(h) of some dispersants

	AD1	AD3	AD5	AD7	AD9	AD11	AD12
S · C ⁻¹ /%	9.32	5.24	14.23	10.69	15.19	18.58	
M_w	5.05×10^5	8.58×10^4	9.34×10^4	6.75×10^4	3.10×10^5	1.97×10^5	1.18×10^5
h/nm	5.10×10	4.19×10	6.17×10	3.75×10	3.36×10^2	4.18×10	3.08×10

Note: S/C is ratio of sulfur atoms in sulfonic groups and carbon atoms in dispersant molecule.

Table 5 Particle size(μm) distribution of coal samples and packing efficiency(PE%)

Coals	<331	<150	<83	<31	<9.48	<1.95	D(4,3)	PE%
NPZ	100	93.56	77.10	51.76	24.67	5.06	50.44	71.06
LFX	100	93.63	78.86	53.88	22.14	3.56	48.87	69.30
GJY	97.76	85.16	76.84	59.78	27.99	4.90	57.60	69.10
SDT	100	93.60	77.10	50.90	22.00	3.70	51.20	70.30
XHY	100	94.48	77.87	52.09	22.60	3.41	49.38	69.80
AHN	100	93.63	78.83	51.66	22.45	4.37	49.91	70.43
SBS	98.15	85.65	75.35	55.95	22.31	4.35	61.10	69.10
HTS	99.71	89.54	74.52	54.66	26.67	3.89	55.83	70.10
HSZ	99.70	93.30	80.00	51.60	22.70	4.31	50.20	70.10
AHB	100	93.80	80.30	49.60	22.00	4.14	50.00	70.10
SLA	100	94.96	78.62	47.71	22.04	3.66	50.04	70.90
HHB	100	93.03	75.45	45.32	20.33	3.13	55.00	71.00
HXC	100	93.20	77.63	50.48	20.57	3.13	51.60	69.10
SYQ	99.90	92.50	79.90	54.10	23.20	4.07	49.60	69.30

1.3 水煤浆制备与表观黏度的测定

将磨好的两种不同粒级的 14 种煤样, 分别按一定的比例混合并与不同的分散剂成浆. 为了考察分散剂自身的性能, 所有 CWM 的制备均不加稳定剂. 对于每种煤样与不同分散剂成浆时, 煤样、分散剂及水的用量均保持相同, 分散剂用量均为干基煤样量的 0.70%, 搅拌速率为 $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 搅拌时间为 10 min.

水煤浆的表观黏度由 Haake RV12 型黏度计测定 (剪切速率为 100 s^{-1}), 测定温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$. 煤浆浓度采用 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干法测定.

1.4 吸附分散剂煤样最高内水的测定

由于制浆用煤中含有大量细煤颗粒 ($<0.08 \text{ mm}$), 所以用通常的实验程序测定煤样的最高内水时, 在煤样浸泡后过滤、分离、保湿纸吸水等步骤时, 易产生细煤粒损失, 从而造成测定误差. 本工作采用下列步骤测定吸附分散剂煤样的最高内水, 取 10 g 制浆用煤样, 浸泡于 20 ml 含有与制浆用量比例相同的添加剂水溶液中, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 于水浴恒温振荡器中振荡 24 h; 离心分离煤样后, 在室温下将黏煤团凉至能达到松散状态, 称取 5 g 拌匀的煤样于 $\phi 50 \text{ mm}$ 的称量瓶中, 然后放入装有饱和 K_2SO_4 水溶液的恒温保湿器中, 在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时平衡一周以上, 平衡的煤样转移到干燥的称量瓶中称重, 在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥至恒重.

2 结果与讨论

2.1 不同分散剂对 CWS 表观黏度的影响

不同 CWM 在剪切速率为 $D=100 \text{ s}^{-1}$ 时的表观黏度见表 6. 结果表明:

(1) 对同一种煤, 在粒度分布、浓度、分散剂用量及水质等相同时, 不同分散剂产生不同的分散降黏效果, 这说明分散剂的性质直接影响 CWM 的表观黏度.

(2) 对于同一分散剂与不同煤成浆时, 分散降黏效果在 12 种分散剂中的排列位置是不同的, 这说明每种煤都有与自己最佳匹配的成浆分散剂.

(3) 总体看, AD5、AD7、AD8、AD9、AD11、AD12 分散降黏效果较好, 相对来说适应的煤种范围较宽, 但具体看, 这些分散剂都有与自己相对更适应和不太适应的成浆用煤. 例如, AD12 对下花园、平庄和 AD11 对下花园、潞安煤分散效果较差, 而对其他煤分散降黏效果较好. AD10 对难成浆的平庄、淮南、靖远煤分散降黏效果比其他分散剂均好. AD1 总体分散效果一般, 但对黏土矿物含量高的下花园、潞安煤表示出较好的适应性等等.

应当指出, 在与表 3 同样煤含量时, 如果不用分散剂, 则 14 种煤样均制不成水煤浆.

Table 6 Apparent viscosities of different CWM ($D=100 \text{ s}^{-1}$)

Coals	$10^3 \eta / \text{Pa} \cdot \text{s}$												
	$W_{\text{coal}} / \%$	AD1	AD2	AD3	AD4	AD5	AD6	AD7	AD8	AD9	AD10	AD11	AD12
NPZ	54.91	533	1133	513	908	573	800	607	580	453	378	478	1671
LFX	64.57	2406	3018	1586	3360	1173	1244	1102	778	847	1525	800	601
GJY	66.20	1500	1327	1370	2784	1222	1485	1224	1083	1128	1155	805	763
SDT	66.66	787	849	890	1102	677	1283	727	575	770	792	640	660
XHY	65.33	660	752	878	1217	894	1214	841	865	706	809	933	1267
AHN	67.58	1681	1833	1040	1041	751	724	733	811	689	340	718	456
SBS	69.90	2252	2761	1111	2520	1108	1600	1289	872	963	575	917	554
HTS	72.11	1122	2074	1473	2983	898	1298	1132	912	1041	1044	693	829
HSZ	68.64	790	783	590	948	467	661	511	481	563	762	332	434
AHB	72.45	763	1033	774	1752	613	1233	601	598	529	934	669	455
SLA	73.10	500	580	540	1777	553	1089	530	465	553	600	630	474
HHB	72.73	792	944	966	1789	659	978	788	565	639	884	652	540
HXC	71.12	1187	1755	1843	3015	480	1044	687	871	748	871	555	484
SYQ	71.07	1133	1283	1011	1481	689	778	667	848	616	1222	530	538

2.2 复合煤粒煤的 $\phi_{m,a}$ 对 CWM 相对表观黏度的影响

对高浓度悬浮体系，Frankel 和 Acrivos 建立了下面的理论方程^[1]

$$\mu_r = 1 + \kappa \{ (\phi/\phi_m)^{1/3} / [1 - (\phi/\phi_m)^{1/3}] \} \quad (1)$$

式中 μ_r 是悬浮体的相对表观黏度， ϕ_m 是悬浮体能流动时的最大固体体积分数， ϕ 是实际悬浮体中固体颗粒的体积分数， $\kappa=9/8$ ，并认为其数值取决于假设的球形粒子的几何分布。当 $\phi/\phi_m \rightarrow 1$ 时，式 (1) 成立，因此人们认为它适用于 CWM 所用的固体浓度范围^[2]。由于煤颗粒存在丰富的内孔，形成 CWM 时，使煤粒在浆体中实际占有的体积分数比真实的高，因此称之为煤粒的表观体积分数 ϕ_a ，并可表示如下

$$\phi_a = V_{c,a} / (V_{c,a} + V_{H_2O} - V_{H_2O,a}) \approx (V_{c,t} + V_{H_2O,a}) / (V_{c,t} + V_{H_2O}) \quad (2)$$

式中 $V_{c,a} = W_c/d_{c,A}$ 是 CWM 中煤的表观体积， W_c 和 $d_{c,A}$ 分别表示煤的质量和视密度， $V_{c,t} = W_c/d_{c,t}$ ， $V_{c,t}$ ， $d_{c,t}$ 分别表示煤的真体积和真密度， V_{H_2O} 是 CWM 中水的总体积， $V_{H_2O,a}$ 是煤粒内孔吸附水的体积。而煤粒在 CWM 中的吸水量，用本实验在有分散剂存在时所测得煤粒的最高内水代之。根据相关数据，用式 (2) 计算出 5 种分散剂与 6 种煤成浆时的体积分数。根据 Frankel 和 Acrivos 的方法^[1]，由实测 6 种煤样在不同浓度与 5 种分散剂制得 CWM 的表观黏度，以 $(\mu_r - 1)^{-1}$ 对 ϕ_a 作图 (图 1~图 3)，将曲线外推至 $(\mu_r - 1)^{-1}$ 为零，曲线在横坐标上的截距即为 $\phi_{m,a}$ 。但为了防止曲线外推法引起的误差，本文采用将图 1~图 3 中的各曲线拟合成曲线方程： $(\mu_r - 1)^{-1} = A + B\phi_a + C\phi_a^2$ (所有拟合的相关系数均在 0.998 以上)，在 $(\mu_r - 1)^{-1} = 0$ 时，解得 ϕ_a 即为 $\phi_{m,a}$ (见表 7)。应指出 $\phi_{m,a}$ 是浆体可流动时的最大表观体积分数。将式 (1) 变换得

$$1/(\mu_r - 1) = 1/k(\phi_{m,a}/\phi_a)^{1/3} - 1/k \quad (3)$$

以 6 种煤分别和 5 种分散剂成浆的 $(\mu_r - 1)^{-1}$ 对 $(\phi_{m,a}/\phi_a)^{1/3}$ 作图均呈现良好的线性关系 (见图 4)，由直线斜率得到研究所用 6 种煤的 k 值分别为：GJY 57.47，SDT 69.30，HTS 41.20，HSZ 38.45，HHB 39.20，HXC 29.55。显然，实验得到的 k 值与原方程给出的 9/8 相差太大。笔者认为主要原因是 Frankel 等人在推导式 (1) 时，假设固体颗粒是球型粒子，并认为 k 只与球型粒子的几何分布有关。而在实际 CWM 悬浮体中， k 应与煤粒的形状、粒度分布以及煤的性质等因素有关。所以直接使用 Frankel 方程计算 CWM 的相对表观黏度，将存在较大误差，对不同的 CWM，首先应确定其 k 值。由于同种煤在不同浓度与同种分散剂成浆及在同一浓度与不同分散剂成浆的 k 为常数，因此，可以认为在煤的粒度分布及平均粒径相等或相近的情况下， k 值主要由煤的性质决定。将实验得到的 k 值对多种煤质参数进行回归分析，得到如下经验方程

$$k = 28.564 + 4.583MHC + 0.71425Ad - 1.208C/H + 1.1807A_{OH+NH} \quad (4)$$

式中 MHC 表示煤的最高内水 (%), Ad 表示煤的干燥基灰分 (%), C/H 表示煤的干燥无灰基碳氢比, A_{OH+NH} 表示煤的红外光谱中 3112 ~ 3598 cm^{-1} 间的积分面积。回归的复相关系数 $R = 0.99$ 。用方程 (4) 计算的 k 值与研究工作得到的 k 值很吻合。

研究表明，同一种煤在粒度分布、浓度、分散剂用量等相同条件下，与不同分散剂形成不同黏度的 CWM，相应的 $\phi_{m,a}$ 也明显不同，而且 $\phi_{m,a}$ 越大，CWM 的表观黏度越低。从理论上分析，这种差别主要是由于复合煤粒 (分散剂吸附于煤粒表面后，形成具有一定厚度水化膜的荷电离子) 间相互作用的差别引起的，并应能通过 $\phi_{m,a}$ 的大小体现出来。

Table 7 Maximum apparent volume fraction ($\phi_{a,m}$ %) of different CWM

	GJY	SDT	HTS	HSZ	HHB	HXC
AD3	66.82	68.33	70.53	70.22	72.50	69.33
AD7	67.50	70.92	72.78	73.39	80.42	74.56
AD9	68.37	70.46	73.12	72.96	83.80	73.44
AD11	70.13	73.89	76.64	75.63	82.94	76.58
AD12	71.83	73.10	74.85	74.03	84.64	77.44

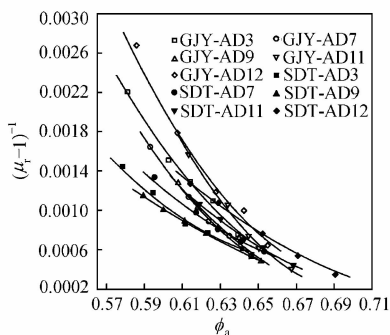


Fig. 1 Relation between $(\mu_r - 1)^{-1}$ and apparent volume fraction ϕ_a for GJY and SDT coals

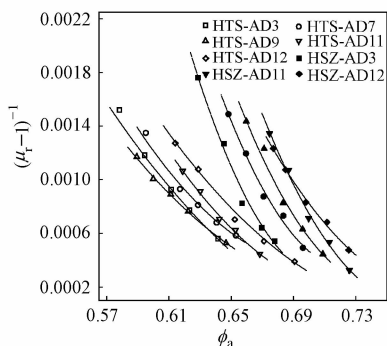


Fig. 2 Relation between $(\mu_r - 1)^{-1}$ and apparent volume fraction ϕ_a for HTS and HSZ coals

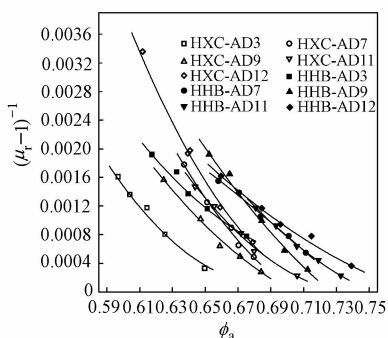


Fig. 3 Relation between $(\mu_r - 1)^{-1}$ and apparent volume fraction ϕ_a for HXC and HHB coals

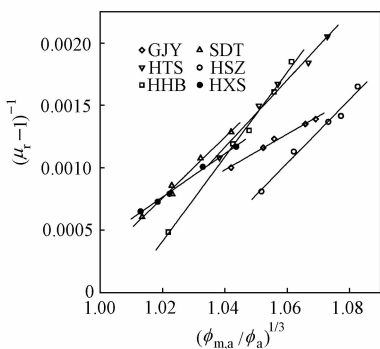


Fig. 4 Dependence of $(\mu_r - 1)^{-1}$ for different CWM on $(\phi_{m,a} / \phi_a)^{1/3}$

2.3 复合煤粒间的相互作用对 $\phi_{m,a}$ 的影响

2.3.1 煤粒的亲水作用对 $\phi_{m,a}$ 的影响 煤是疏水性较强的混合物, 极易通过疏水表面形成无规则的聚团, 并使许多水包裹在粒间的空隙里, 分散水的减少和煤粒堆积效率的降低, 都导致浆体的 $\phi_{m,a}$ 降低. 为了提高 $\phi_{m,a}$, 必须提高煤粒的亲水性. 通过适宜的分散剂, 对煤粒表面进行亲水改性, 使煤粒在水中得以分散, 相应 CWM 的 $\phi_{m,a}$ 增大. 但这并不意味着分散剂改性煤粒的亲水性越强, $\phi_{m,a}$ 越大.

决定 CWM 表观黏度的主要因素除了煤粒间相互作用的强弱外, 还有一个重要的因素就是加入浆体中的额定水量有多少能作为分散介质 (自由水). 引起自由水减少的因素主要有两种, 其一, 由于分散剂改善了煤表面的亲水性, 使煤粒孔隙的吸水量增加 (见表 8), 且分散剂的亲水性越强、煤的空隙率越高, 消耗的自由水越多. 其二, 改性煤粒表面的亲水基团与水作用形成水化膜. 参与形成水化膜的水, 特别是紧密层, 通常密度在 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 这一区域的水完全失去活动能力^[3], 它属于复合煤粒的组成部分, 即使是黏结水之外的水化膜 (密度通常在 $1.3 \sim 1.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 也只是部分能活动. 显然, 分散剂亲水性越强, 复合煤粒形成的水化膜越牢固、越厚, 作为分散介质使用的水越少. 不论复合煤粒体积增大, 还是分散水的减少, 都将导致 $\phi_{m,a}$ 减小, 这对降黏不利. 通过以上的分析, 可以解释以 $-\text{SO}_3^-$ 为主要亲水基团的分散剂, 强调在一定范围内, 磺化度增加有利于改善 CWM 的流变特性^[4], 太高的磺化度反而使 CWS 的表观黏度明显增加^[5] 的实验结果. 然而, 就以 $-\text{SO}_3^-$ 为主要亲水基团的分散剂而言, 其磺化度为多少较适宜, 要视具体的煤样和分散剂的结构而定. XPS 分析表明, 总体上分散、降黏效果好、适应煤种范围较宽的 AD7、AD8、AD9、AD11 的阴离子分散剂中磺酸基硫与总碳比 S/C 在 $10.7\% \sim 18.6\%$, 相应的 $\phi_{m,a}$ 较高; 低于此数值范围的磺酸盐分散剂, 分散降黏效果相对较差, 其 $\phi_{m,a}$ 相对较小.

2.3.2 煤粒间的静电作用对 $\phi_{m,a}$ 的影响 虽然煤粒的亲水性对 CWM 的 $\phi_{m,a}$ 产生重要的影响, 但实验表明不少能使煤粒表面亲水性很好的润湿剂, 却不能作为 CWM 分散剂, 这说明复合煤粒间的其他相互作用对 CWM $\phi_{m,a}$ 的影响也非常重要. 在 CWM 中, 吸附于煤粒表面分散剂与浆体中其他

Table 8 Increment of maximum hygroscopic moisture content ΔMHC after some coals adsorbing different dispersants [g · (100g dry coal)⁻¹]

Dispersants	Coals					
	GJY	SDT	HTS	HSZ	HBB	HXC
AD3	1.66	1.15	1.28	1.42	0.54	0.89
AD7	1.30	1.13	1.09	1.25	0.44	0.80
AD9	1.17	1.08	1.18	1.03	0.48	0.72
AD11	0.85	1.04	0.65	0.90	0.40	0.76
AD12	0.60	0.83	1.02	0.51	0.21	0.64

离子一起形成的双电层结构, 不仅使煤粒间不易聚结, 而且很易滑动进入各种可能的空隙, 有限空间的利用率得以提高. 所以离子型分散剂结构中, 适度的亲水基团, 从改善煤表面亲水性和增强煤粒的静电排斥作用两方面都有利于增大 CWM 的 $\phi_{m,a}$. 但是对于阴离子分散剂, 荷电和亲水基团往往是统一体, 太高的荷电密度必导致复合煤粒消耗过多的自由水, 这对增大 $\phi_{m,a}$ 非常不利. 应当指出, 对于 CWM 粗分散体系, 煤粒表面的电性对其分散只起到辅助作用. 因研究表明, 即使排除非离子分散剂降低原煤表面的 ζ 电位, 但其分散降黏效果却很好 ($\phi_{m,a}$ 较大) 的情况, 仅就阴离子分散剂而言, ζ 电位高低并不单独与其分散作用效果呈正相关 (研究结果将在后续工作中报道).

2.3.3 复合煤粒间的空间位阻效应对 $\phi_{m,a}$ 的影响
CWM 中复合煤粒间的空间位阻效应, 主要来源于两个方面: 第一, 吸附于煤粒表面的高分子分散剂以及煤粒表面水化膜产生的直接空间位阻效应; 第二, 通过吸附于煤粒表面分散剂亲水基团之间的氢键缔合, 以及亲水基团与浆体中的高价阳离子间形成离子缔合物或配合物等, 使复合煤粒之间形成三维网络结构所产生的间接空间位阻效应. 从煤粒的分散角度看, 复合煤粒间适度的空间位阻效应, 不仅可以有效阻止煤粒间的聚结, 还可产生较大的 $\phi_{m,a}$. 但是煤粒间空间位阻不能太大, 否则会降低 $\phi_{m,a}$. 对于同种煤粒, 空间位阻效应的大小, 主要取决于分散剂的结构特征及其在煤粒表面的吸附状态. 如对 AD3, AD4 分散剂来说, 由于分子结构的立体网状结构较大, 且分子中存在能使复合煤粒间形成氢键缔合的亲水基团 (—OH), 这虽然对形成理想的浆体流型有利, 但由于空间位阻效应过大, 而产生了相对较小的 $\phi_{m,a}$, AD4 尤为突出. 研究表明, AD12 的亲、疏水基团呈线体分立分布, 在煤粒表面上的吸附层厚度大于 20 nm^[6], 而它的分子旋转末端距为 30.8 nm (见表 4), 由此

推断 AD12 主要以直立方式吸附于煤粒表面, 而产生较厚的吸附层, 这是 AD12 具有很强的空间位阻分散作用, 相应产生较大 $\phi_{m,a}$ 的主要原因. 而对不同分散剂, 影响成浆 $\phi_{m,a}$ 大小的主要作用是不同的. 如, 对 AD12 主要是空间位阻分散作用; 而 AD5、AD7、AD8、AD9、AD11 等分散剂, 由于亲、疏水基团呈线体间隔分布, 易平卧吸附在煤粒表面上, 吸附层较薄 (如 AD9 的吸附层厚度为 4.0 nm 左右)^[6], $\phi_{m,a}$ 大小的主要是亲水和电性作用. 所以要使分散剂产生较大的 $\phi_{m,a}$, 其结构单元中, 既要有适当的立体网络, 又要有合适的分子线度和亲水基团分布. CWM $\phi_{m,a}$ 的大小取决于煤粒间各种作用的综合结果.

以上几种作用, 在正常情况下都对增大 $\phi_{m,a}$ 有利, 但复合煤粒间的 van der Waals 作用、疏水作用越强, 颗粒间越易发生团聚, 对浆体的降黏越不利, 相应的 $\phi_{m,a}$ 越小. AD1、AD2 由于自身的亲水性相对较弱, 使改性煤粒间的疏水聚集作用较强, 是其总体分散效果较差的主要原因.

3 结 论

(1) 在相同条件下, 不同分散剂与煤成浆的 $\phi_{m,a}$ 越大, 则分散剂与相应煤的匹配性越好, CWM 表观黏度越低. 研究还表明 Frankel 方程中的 k 值不仅与粒子的几何分布有关, 而且与颗粒的性质密切相关, 这是该方程不能直接用于计算 CWM 相对表观黏度的主要原因.

(2) 分散剂对煤粒表面改性的程度, 直接影响到复合煤粒之间的相互作用, 而复合煤粒间相互作用对 CWM 表观黏度的影响, 可以通过 $\phi_{m,a}$ 的大小体现出来. 虽然复合煤粒表面的亲水性、电性及其空间位阻作用越强, 则煤粒间的排斥作用越强, 但却不是对 CWM 的分散降黏越有利. 要获得高浓度低黏度的 CWM, 分散剂改性煤粒的亲水性、电性和空间位阻效应要控制适当. 这对设计和选用

CWM 分散剂非常重要。

References

1 Frankal N A, Acrivos A. On the Viscosity of a Concentrated Suspension of Solid Spheres. *Chem. Eng. Sci.*, 1967, **22**: 847—853

2 Botsaris G D, Astill K N. Effect of the Interaction Between Particles on the Viscosity of Coal-Water Slurries. In: Proc. 6th Int. Symp. on Coal Slurry Comb. & Tech., Florida, US: Water Press, 1984. 304—310

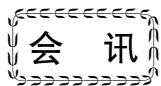
3 Yang Xiaosheng (杨小生), Chen Jin (陈荃). Slurry Rheology for Mineral Processing (选矿流变学及其应用). Changsha: South China University Industry Press, 1995. 89—90

4 Li Yongxin (李永昕), Li Baoqing (李保庆), Chen Songying

(陈诵英), Sun Chenggong (孙成功). Correlation Between Structural Characteristics of Additives and Properties of CWS of Lingwu Coal. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 1997, **25** (3): 247—252

5 Dai Yujing (戴郁菁), He Qihui (何其慧), Xie Li (谢力), Shen Hao (沈浩), Hu Baixing (胡柏星), Shen Jian (沈健). Mechanism and the Application of Dispersion Agent for Coal Water Mixture. *Fine Chemicals* (精细化工), 1999, **16** (suppl): 195—198

6 Huang Renhe (黄仁和), Liu Zechang (刘泽常), Zeng Fan (曾凡). Study on Effect of Dispersant CWM and Its Physicochemical Properties. *Clean Coal Technology* (洁净煤技术), 1996, **2** (1): 44—48



超级绿色 2004：第三届超临界流体技术用于能源与环境国际会议征文（第一轮）通知

(2004 年 10 月 23~26 日 中国天津)

主办单位：中国，天津大学

中国化工学会化学工程专业委员会（超临界流体技术专业学组）

会议宗旨、内容与形式

绿色化学与化工是当今国际化学与化工科学研究的前沿，超临界流体技术被誉为超级绿色（Super Green）新兴技术，受到各国政府、企业和学术界的关注。通过提供“超级绿色”国际会议平台，交流超临界流体技术在能源、环境、医药、化工等领域的研究新成果，进一步推动超临界流体技术的发展。

研究专题：超临界流体技术在能源和环境科学中的应用；超临界流体技术在核废物和三废处理中的应用；超临界流体技术在新材料加工中的应用；超临界流体技术用于药物和天然产物的加工；分析型与制备型超临界流体色谱的理论与应用；超临界流体技术的基础理论和产业化应用研究。

会议形式包括大会特邀报告、分会专题报告及讨论、墙报展示等。

会议还将组织超级绿色技术研究成果、产品及仪器展示，欢迎相关企业、高校以及科研院所利用此契机参与会展，扩大国际影响。

对论文摘要及论文的书写要求和提交截止日期详见网站通知。

会议联系人：李淑芬，唐韶坤，田松江，全灿 等

邮寄地址：天津大学化工学院超临界流体技术工程研究中心

(联系时请一定在信封左下角处注明“超级绿色 2004 国际会议”字样)

邮 编：300072

电 话：022—27402720；27408578

传 真：022—27402720

电子邮件：supergreen2004@vip.163.com 或 supergreen2004@yahoo.com.cn

网站网址：http://chemeng.tju.edu.cn/supergreen2004