

煤浆的流变性和稳定性

中国科学院力学研究所 晏名文

随着工农业和交通运输业的迅速发展,人类社会对矿物燃料的需求越来越大。石油既是一种比较清洁而又使用便利的通用燃料,又是可贵的化工原料,其需求量增长尤为迅速。石油资源最终枯竭的前景是意料中的事。矿物燃料中得天独厚,储量最大的是煤。仅以我国而论,现已探明的煤的天然储量有几千亿吨,按现在的年产量估计,可供开采一千多年¹⁾。但是,煤既不适用于原有的烧油锅炉、各种动力装置和输送系统,燃烧后排放的废气和粉尘又造成严重的环境污染。因此,获得石油的替换燃料的现实技术途径是将煤磨成微细颗粒,并加石油、水或其他液体而配制成油煤混合物(油煤浆)、水煤混合物(水煤浆)等液态燃料。因此最近煤浆技术引起了全世界的注意。许多国家对煤浆技术积极开展应用基础研究和技术发展工作,包括大量实验室试验和少量中间试验,从而使这一技术得到迅速发展。水煤浆技术的进展尤其令人鼓舞。美国大西洋研究公司已制成75%(重量,下同)的高浓度稳定水煤浆。经济性分析结果也很乐观。有人估计,水煤浆热值同石油渣油相当,而每百万英热单位的水煤浆的价格仅为1.5美元,石油渣油的价格却是5美元。因此水煤浆具有良好的应用前景。日前美国能源部正在加紧推进水煤浆的研究计划,预计1985年左右将它作为工业和公用事业的通用燃料。我国石油年产量已突破1亿吨。但石油短缺仍是一大问题。为了节省石油,1981年我国也制订了以煤代油,压缩烧油的长远规划。对此,最近已有一些单位,例如浙江大学、清华大学和中国科学院几个研究所等正在开展水煤浆的应用基础研究。

水煤浆能否实际应用于工业和公用事业,关键在于能否为用户大量提供质地优良,性能稳定可靠的水煤浆燃料。而提供这种水煤浆的技术基础在于对这种新型混合燃料的性能进行系统深入的研究,建立充分可靠的技术数据库和简便精确的计算公式(或方法),掌握各种复杂因素对水煤浆特性的影响。水煤浆的主要特性有流变性、流动性、雾化和燃烧性能等。而流变性和稳定性又是水煤浆技术各环节(制备、输送、贮存和燃烧)的基本特性。因此许多国家目前在这方面的研究工作十分活跃。不过,水煤浆的研究时间只有短短几年,上述研究只能说是初步的,还有许多技术和理论课题需要深入研究。

本文试图根据最近3次国际煤浆技术会议及有关杂志的论文报告,对水煤浆的流变性和稳定性的研究结果进行初步的分析归纳,并对今后的研究工作提出一些粗浅看法。油煤浆的

1) 据1983年12月24日《人民日报》报道,我国已探明的煤炭储量达7700亿吨,按目前我国采煤量算,可供开采400多年。——编者

性状同水煤浆类似，所以只扼要地谈到它的基本状态和特性，作为对水煤浆问题的补充。

1. 水煤浆的流变性

水本身不是燃料。有应用价值的水煤浆中煤的浓度应在65—70%以上。固体物质含量如此之多的高浓度水煤浆是一种非牛顿流体。这种流体是固体煤粒、水和少量化学添加剂（或表面活性剂）组成的复杂混合物。它的流变性受许多因素的影响，例如，煤的品种，煤粒几何形状和物理化学性质、煤的浓度、煤粉粒度分布、水的性质、化学添加剂的性质和含量，等等。从机理来讲，水煤浆的流变性受以下作用的支配：煤粒和煤粒的相互作用、煤粒和水的作用、煤粒同化学添加剂的作用、高浓度下煤粒形成的网络结构及其变形历史等，煤的成分和物理化学性质变化很大，加上各种因素的单一或综合作用，水煤浆的流变性必然有很大变化。以类别而论，实验室现已制备的水煤浆几乎包括各种类型的非牛顿流体。尽管有人正在对组成成分这样广泛，特性如此不同的水煤浆进行系统的试验研究，但绝大部分工作只是为了发展某种水煤浆而进行应用研究。目前，无论从数据积累，还是从机理分析来看，水煤浆流变特性还没有系统的理论。

1) 流变方程（模型） 对于水煤浆，现在一般采用以下形式的通用流变方程（模型）表示剪应力 τ 与剪变率 $\dot{\gamma}$ 的关系^[1]：

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{牛顿流体} \quad (1)$$

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad n < 1, \text{ 伪塑性体}; n > 1, \text{ 膨胀体} \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad \text{Bingham 体} \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad \left. \begin{array}{l} n < 1, \text{ 有屈服应力的伪塑性体} \\ n > 1, \text{ 有屈服应力的膨胀体} \end{array} \right\} \quad (4)$$

式中 η 是粘度， k 是流动相容系数， n 是流动性状指数， τ_0 是屈服应力， η_p 是塑性粘度。

方程（2）通常称为幂律或 Ostwald-de Waele 方程；方程（4）通常称为有屈服应力的幂律或 Herschel-Bulkley 方程。

中国科学院工程热物理所黄兆祥等^[2]对高浓度水煤浆引用了 Gay, E. C. (1969) 的流变方程：

$$\tau_{rz} - \tau_y = (\eta / g_c) G + \theta \quad (5)$$

式中 τ_{rz} 为轴向剪应力； τ_y 为悬浮体屈服应力； G 为剪变率； θ 为克服颗粒-颗粒接触所需的剪应力； η_∞ 为大剪变率下粘度； g_c 为力-质量转换系数。而且

$$\theta = \frac{(\eta_0 - \eta_\infty) / g_c}{1 + [G(\eta_0 - \eta_\infty) / g_c] B} G \quad (6)$$

$$\tau_y = 200 \left(\frac{d}{\phi_m - \phi} \right) \left(\frac{\phi_m}{1 - \phi_m} \right)^2 \left(\frac{1}{\xi^{1.5} \sigma_s^2} \right) \quad (7)$$

$$\eta_\infty = \mu \exp \left\{ \left[2.5 + \left(\frac{\phi}{\phi_m - \phi} \right)^{0.48} \right] \frac{\phi}{\phi_m} \right\} \quad (8)$$

$$\frac{B}{\tau_y} = 0.066 \left(\frac{\phi_m^2}{\phi_m - \phi} \right) \left(\frac{\mu^2}{d^2 \rho_p \tau_y} \right)^{0.21} \quad (9)$$

对式中的 η_0 ，Landal, R. R. 等 (1965) 给出以下公式：

$$\eta_0 = \mu(\phi_m / \phi_m - \phi)^{2.5} \quad (10)$$

对以上各方程中包含的参数 ϵ , 黄兆祥等给出以下公式:

$$\epsilon = 1 - \phi_m \quad (11)$$

在以上这些公式中, η_0 为小剪变率下粘度; B 为流动参数; d 为颗粒直径; ξ 为形状系数, 其定义为相同体积的小球的表面积与颗粒表面积之比; σ_g 为颗粒直径的标准几何偏差; μ 为液体载体粘度; ϕ 为煤粒体积比; ϕ_m 为最大煤粒体积比; ρ_p 为悬浮体密度; ϵ 为孔隙率。

2) 粘度公式 水煤浆的粘度是重要流变参数之一。它不仅影响煤浆输送的能量消耗和喷雾、燃烧特性, 而且影响煤浆本身的稳定性。

对于含不带电刚球的极稀悬浮体的粘度, 爱因斯坦曾作过开创性工作。他提出了将粘度 η 同散布的刚球的体积比 ϕ 联系起来的如下理论公式:

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + 4\phi^2 + \dots) \quad (12)$$

式中 η_0 为介质粘度。实际上, 此公式只适用于 $\phi \rightarrow 0$, 即颗粒彼此不发生任何流体动力相互作用的情况。对于 $\phi > 0.01$ 和浓度更大的悬浮体, 其他人曾提出另外一些粘度公式。

对于水煤浆, 现在已提出许多以固体体积比为参数的粘度公式, 例如, Tawceel, A.M. Al. 等^[3]采用 Chong, J. S. 等(1971)的如下悬浮体粘度模型:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 0.75 \left(\frac{\phi / \phi_m}{1 - (\phi / \phi_m)} \right) \right]^2 \quad (13)$$

在他们的试验中 ϕ_m 约相当于 67%。这里的 ϕ_m 较小这一事实表明, 他们所用的煤粒非常细, 而且是单散布。

Casassa, E. Z. 等^[4]测量了用以下四种煤制备的水煤浆粘度: Pittsburgh Seam #8, Illinois#6, San Juan 和 Hiawatha。这些煤浆中煤的体积比为 0.4 左右。然后他们用以下公式拟合所测定的粘度数据:

$$\eta = \eta_0 \exp(K' + K''\phi) \quad (14)$$

式中 K' , K'' 为常数。四种水煤浆的 K' , K'' 值不完全相同(见表 1)。

表 1 K', K'' 值表

	Pittsburgh#8		Illinois#6		San Juan		Hiawatha	
	K'	K''	K'	K''	K'	K''	K'	K''
$\phi < 0.4$	0	8.7	0	9.7	0	9.2	-1.0	10.0
$\phi > 0.4$	-2.8	16.8	-3.0	17.1	-3.1	16.8	-2.0	12.9

Casassa 等认为, 如果在可以流动的条件下煤粉最大装填比 ϕ_m 取作 0.7(相当于浓度 76—77%), 上述四种煤的水煤浆粘度的最合适的拟合公式为

$$\eta = \eta_0 [1 - (\phi / \phi_m)]^{-[\eta] \phi} \quad (15)$$

Kaji, R. 等^[4]则采用 Goto, R. (1962) 提出的, 与以上公式类似的粘度公式:

$$\eta = \eta_0 [1 - (\phi / \phi_m)]^{-K} \quad (16)$$

但这里 K 为形状因子。试验表明, 在计算固体体积比时应考虑煤粒吸收的水, 因此,

$$\phi = V_s / (V_s + V_w - V_{ab}) \quad (17)$$

式中 V_s 为固体体积, V_w 为水煤浆中水的总体积, V_{wa} 为煤所吸收的水的体积。

试验由得出, 当 $[1 - (\phi_s/\phi_{s0})] = 0.1$ 时, $K = 3.54$ 。据说, 此公式与试验数据拟合得很好。但当 $[1 - (\phi_s/\phi_{s0})] > 0.1$ 或 < 0.1 时, 由于颗粒间的相互作用变得十分重要, 此公式不再适用。

Dooher, J. 等^[6]另辟途径, 采用以下简单的幂律表示他们试验的大多数水煤浆的粘度结果:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \times 100 \quad (18)$$

水煤浆另一重要流变参数是屈服应力 τ_0 。它同水煤浆的静稳定性和泵浦启动特性有密切关系。屈服应力主要取决于煤的浓度、粒度分布、煤粒表面电动势和化学添加剂的性质。例如, 使煤粒约束水和自由水界面的电动势从 75 mV 减小到 0 mV 时, 屈服应力可以加大; 在水煤浆中加高分子非电离聚合物也可使屈服应力增加。

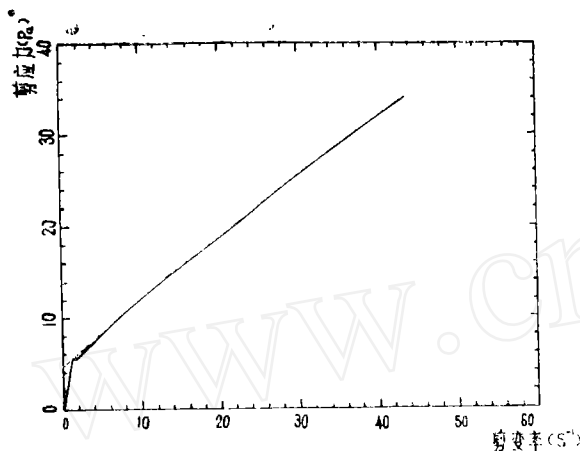


图 1 Upper Freeport Co-A1 流变曲线

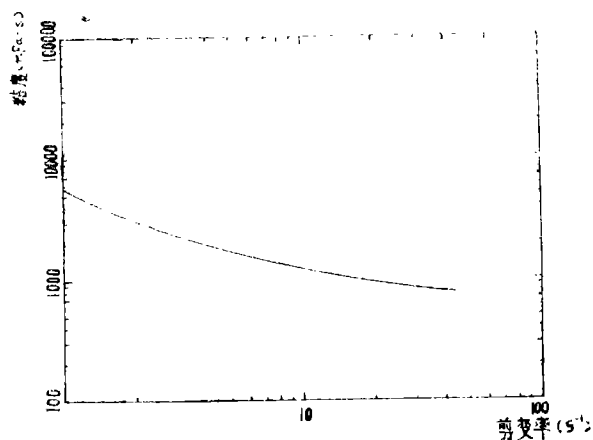


图 2 Upper Freeport Co-A1 粘度-剪变率曲线

3) 典型流变曲线 下面援引 Funk, J. E., Jr. 等^[6]制备的, 浓度 75% 的典型高浓度水煤浆 Upper Freeport Co-A1 的流变特性试验结果。这种水煤浆从 1976 年就开始研制, 是世界上发展较早的水煤浆之一, 并且 1980 年夏季在无辅助燃料的情况下试烧成功。其流变特性如图 1, 2 所示。

为了高提燃烧速率和锅炉效率, 最近出现了煤粉微粒化的趋势, 例如, 美国 Holbrook 工厂在中试时用的煤粉, 其中 98% 颗粒粒度 < 325 目 ($44 \mu\text{m}$), 煤粉平均直径只有 $8 \mu\text{m}$ 。Batra, S. K. 等^[7]对微粒化水煤浆进行了实验室试验和中间试验, 在各种剪变率下模拟泵送条件, 测量了粘度。试验结果表明, 微粒化水煤浆具有优良的稳定性, 并呈伪塑性体性状。浓度为 70% 的浆体在剪变率约 10 s^{-1} 时的粘度量级为 700 cp。此外, 还对这种浆体试样进行了冷冻/融化试验。发现, 在此过程中这种浆体显示优越的稳定性。但粘度比冻结时有所提高。

4) 触变性 从理论上讲, 水煤浆的触变性是难以处理的。但是, 从技术角度看, 触变性则有其优点。贮存时, 为了不发生煤粒沉淀现象, 要求水煤浆具备良好的稳定性, 而输送和燃烧时, 则要求水煤浆的粘度小,

流动和雾化性好。为了满足这两种相互矛盾的要求，水煤浆最好具有触变性。从许多试验结果来看，大多数水煤浆具有一定的触变性，但不显著。最近中国科学院感光化学研究所^[8]用添加剂 A 使非触变水煤浆转变成触变水煤浆，取得了具有重要意义的成果。他们用大同煤和汾西煤加或不加添加剂 A 制成浓度 70% 的水煤浆。其粘度测量结果见图 3。可以看出，加添加剂时，流变曲线有明显的滞后回路和触变性。其触变程度可用 $(p_m - p_s)/p_s$ 表示，这里 p_m 为贮存一定时间的条件极限剪应力； p_s 为用力搅拌时的条件极限剪应力（图 4）。由图 4 可以看出，当水煤浆受到搅拌时， p_s 很小，极易流动；而在贮存时，极限剪应力达到几千 dyne/cm^2 ，足以保证水煤浆的稳定性。他们还进行水煤浆的反复结构破坏-结构形成试验。结果表明：即使经受多次反复破坏，有添加剂的水煤浆仍然有很好的触变性，其起始的 p_m 、 p_s 值基本保持不变。

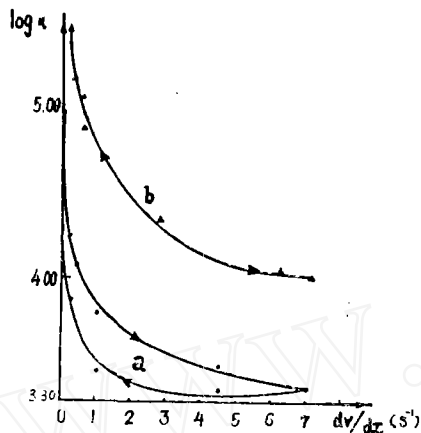


图3 加(a)和不加(b)添加剂 A 时水煤浆的粘度与剪变率的关系

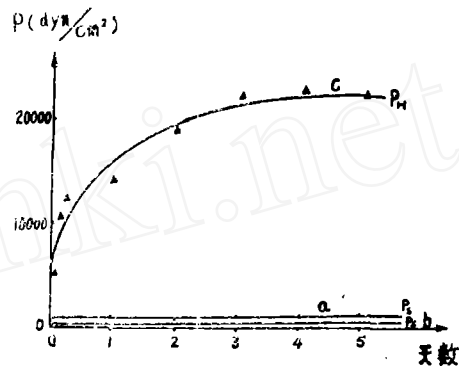


图4 加添加剂时水煤浆的结构形成动力特性。a. 不加添加剂时的 p_s 曲线；b. 加添加剂时的 p_s 曲线；c. 加添加剂时的 p_m 曲线

2. 水煤浆的稳定性

Dinger, B. R. 等^[9]认为，为了保证贮存和输运过程中煤粒长期悬浮而不沉淀，避免泵和管道堵塞，必须使水煤浆具有以下四种稳定性：Stokes 稳定性，协同稳定性（Synergetic Stability），静稳定性和动稳定性。

Stokes 稳定性 这种稳定性主要取决于水煤浆屈服应力，即要求浆体有足够大的屈服应力以防止最大煤粒在重力作用下沉降。此时屈服应力应为重力沉降产生的应力与浮力应力之差。如果屈服应力过小，最大煤粒首先从水煤浆中沉降，从而引起较小的煤粒依次沉降。此过程的结果将产生一堆难以再度悬浮的分级煤粒。这当然是应该避免的。

协同稳定性 进一步降低煤粒表面的电动势（ ζ 势）将使屈服应力增大，直到胶粒间的 London 吸力大于 ζ 势产生的斥力为止。此时絮凝作用大得足以压缩絮凝物而将其中的约束水挤出。结果，整个水煤浆稍微沉淀而在顶部留下一层清水。这是一种软集合沉淀，很容易再次悬浮起来。

静稳定性 从运动角度看，稳定性可分为静稳定性和动稳定性。对于不受强烈振动影响的容器贮存的水煤浆，只要求具有静稳定性就行。这种稳定性主要取决于浆体屈服应力。

动稳定性 在水煤浆的运输过程中,可能遇到各种频率和振幅的振动。在各式各样的环境中,振动效应很大程度上取决于约束。装满水煤浆的容器只有很小的晃动,大而未装满的容器摇晃得很厉害。因此,对于前一情况主要考虑振动;对于后一情况振动和晃动都需考虑。水煤浆应在各种振动条件下保持动稳定性。

应该指出,因为屈服应力是在零剪变率(即水煤浆不运动)时度量的,所以,实际上并不是真实的流变特性。一旦水煤浆发生剪切运动,其粘度是有限值。仅凭这种粘度往往不足以防止煤粒沉降。因此,应该使水煤浆在动力条件下形成具有一定强度且不易破坏的胶凝结构,或者虽然这种结构破坏了,但在 Stokes 沉淀发生以前,可以很快重新建立。这表明象胶凝强度或屈服应力那样,胶凝速率也是十分重要的流变特性。

水煤浆的静稳定性同流变特性有关,特别是同水煤浆的结构粘性有关。当剪变率发生脉动时,如果水煤浆的流变曲线有较大面积的滞后回路,则说明被破坏的浆体结构恢复得不好。这种浆体结构是不稳定的。此时水煤浆的静稳定性差。反之亦然。

考虑到这一点,日本 Lion 公司^[19]对上述滞后回路所包含的面积进行积分,发现对于用 Warkworth 煤制备的浓度 72% 的水煤浆,稳定性差的流变图的滞后回路面积竟是稳定性良好的相应面积的 13 倍。该公司目前正利用稳定性同上述面积的关系研究水煤浆稳定性的简单定量估算方法,即用单位体积的能量(在同一剪变率下的剪应力差的若干倍)来估算水煤浆稳定性。

Batra 等^[7]则提出如下煤粒沉淀特性以判定水煤浆的稳定性:底部煤的沉淀量,沉淀物的类型(疏松还是紧密),再混合潜力,顶部漂浮的水量,流动性等。

水煤浆的稳定时间周期也是一个表征稳定性的参数。为了延长稳定周期,应使流动特性接近伪塑性体或触变体,并增大屈服应力。

为了使水煤浆具有或增加稳定性,主要应控制煤粉粒度分布和加化学添加剂。

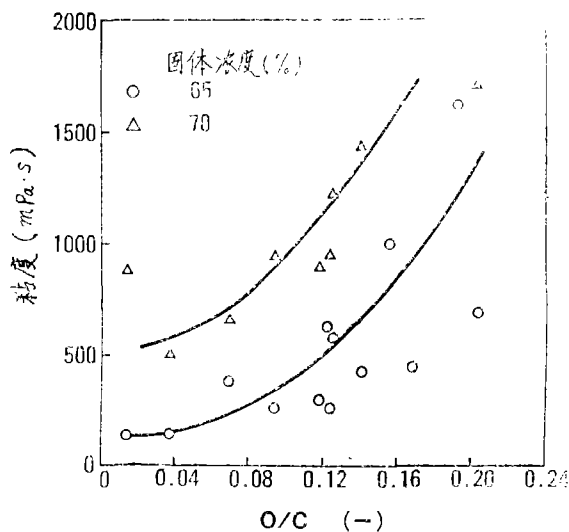


图 15 O/C 比对水煤浆的影响
表面活性剂: NOF-1, 0.3%, 加于干煤粉
温度: 25°C; 剪变率: 126.7 s⁻¹

3. 各种因素对水煤浆流变性和稳定性的影响

影响水煤浆的流变性和稳定性的因素很多,主要有:煤的品种,煤的浓度,煤粉粒度分布,煤粒的电动势(ζ 势),化学添加剂(表面活性剂),温度,等等。

1) 煤的品种 煤是碳与无机物的复杂混合物。煤的物理化学性质对水煤浆的特性影响很大。但是,目前对煤的总体特性的效应还研究得不够。

Kaji 等^[4]用 15 种烟煤和 6 种负离子表面活性剂,制备了具有同一粒度分布(最大尺寸为 300 μ m)的水煤浆。通过试验发现,煤的亲水性大大影响水煤浆的流变性。因此吸水性是影响水煤浆

粘度最重要的煤特性。而吸水性又是 O/C 原子比的函数，同时还可能是孔隙结构、孔隙体积和比表面积的函数。O/C 比可能对煤粒表面特性有很大影响。当 O/C 比增加时，包含象羧基和羟基等官能团的氧在煤表面上增多，从而使煤有更好的亲水性。用各种煤制成的水煤浆的粘度-O/C 比曲线见图 5。由此图可以看出，粘度随 O/C 比增加而加大。

煤中的矿物质大多是金属氧化物。它们的存在可能增加煤粒表面的亲水性。因此灰份含量可能影响水煤浆的粘度。不过，迄今还没有找出灰份含量同粘度之间的关系。

试验表明，对于高浓度水煤浆，烟煤可能比较理想，因为一般来说烟煤的含氧量较小，而且煤粒表面光滑，有足够的水形成光滑面。

2) 煤的浓度 为了制备有应用价值的浆体燃料，煤的浓度必须维持在 65—70% 以上。水煤浆的粘度对浓度很敏感。尤其接近最大装填密度时，粘度及屈服应力将急剧增加(图 6) [11]。可以流动的水煤浆的最大浓度直接与煤的组成、粒度分布和化学添加剂的种类和剂量有关。一般说来，烟煤的水煤浆最大浓度较大，而多孔性褐煤的水煤浆最大浓度较小。

提高水煤浆的煤浓度是努力追求的技术目标之一。为了技术和使用上的方便，有必要研究和建立水煤浆浓度同各种因素之间的理论关系。

3) 煤粉粒度分布 煤粉粒度分布和电动势 (ζ 势) 是决定水煤浆流变性的两个控制参数 [12, 0]。为了使煤粉具有必需的 ζ 势，水煤浆粒度分布应由足够数量的胶体微粒组成。

通过各种粒度的煤粉的理想混合，可望在一定煤浓度下得到最小煤浆粘度 [13]。Chong 等(1971)对固体悬浮体进行了试验，取得并归纳了试验数据。Farris, R. J. (1968) 则进行了理论分析。他将颗粒按粒度分级。设颗粒所占总体积等于下述各体积之和：直径为 d_1 的颗粒体积 V_1 ，直径为 d_2 的颗粒体积 V_2 ，…，直径为 d_n 的颗粒体积 V_n (此处 V_j 为水煤浆中固体颗粒的体积比，且 $d_1 < d_2 < \dots < d_n$)。设 V_0 是液体的体积比。则有如下等式：
$$\sum_{j=0}^n V_j = 1.$$

Farris 证明，当下面等式成立时，悬浮体具有最小粘度：

$$V_1/(V_0 + V_1) = V_2/(V_0 + V_1 + V_2) = \dots = V_n / \sum_{j=0}^n V_j \quad (19)$$

由此式可以导出理想粒度分布曲线。若浓度为 70% 的水煤浆由平均尺寸为 $(d_i + d_{i+1})/2$ 的 7 个粒度级组成，其最大粒度分别为 300, 100 或 75 μm ，而最小粒度约 2 μm ，具有最小粘度的理论粒度分布如图 7 所示，实现这种理论粒度分布当然不容易。Kim, D.C. 等 [14] 提出一个比较实用的方法。在实验室中将 2—3 组不同粒度的固体煤粒掺混到煤浆中去以扩大粒度范围，从而使水煤浆有较好的流动性。图 8 表示掺混一组细煤粉和一组粗煤粉所制备的水煤浆的粘度。由此图可以看出，当掺混比为 1 : 2 时，水煤浆的流动性最好。为了增大水煤浆

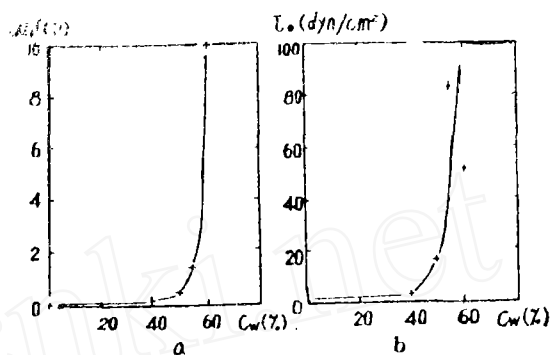


图 6 水煤浆粘度-煤的浓度和屈服应力-煤的浓度关系曲线

中煤的浓度，必须减小煤粒间隙。粒度分布是一个最重要的控制参数。Funk 等^[10]按照理论粒度分布制备成最小孔隙率小于 8%，比表面积大于 1.25m²/cc，浓度 75% 的水煤浆 Co-Al。中国科学院煤炭化学研究所（太原）^[15] 及日本 DN 集团^[10] 均采用双峰粒度分布。

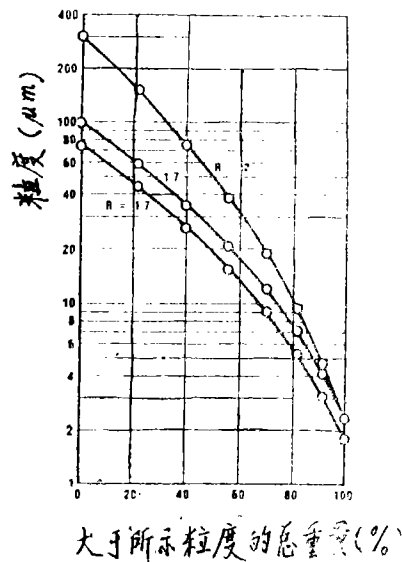


图7 对于 70% 水煤浆，具有最小粘度的理论粒度分布，图中 R 是所取相邻点的粒度比

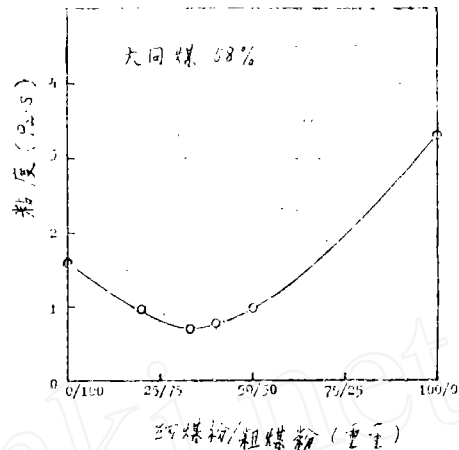


图8 水煤浆流动性与掺混比的关系曲线 (SP No. 3, 转/分: 10)

4) 煤粒的电动势 (ζ 势) 如上所述，煤粒的电动势是水煤浆流变性的控制参数之一。在水煤浆中要求电动势使煤粒有效地分布，并且要求电动势使每一煤粒在剪切情况下有最大机会以最小能量占据它在组成中的位置。如果此系统的化学性质使煤粒相互吸引，此系统将絮凝，各煤粒不能自由运动，因而粘度增大。反之，当所有煤粒彼此排斥时，粒间距离和流动性将最大。这种作用是由煤浆组成中的胶粒部分所产生的 ζ 势决定的。Riddick^[6] 列出表 2，将产生絮凝或悬浮作用所需的 ζ 势归纳于其中。

表 2 胶粒稳定所需的 ζ 势

稳定特性	平均 ζ 势 (mV)	稳定特性	平均 ζ 势 (mV)
最大絮凝值	0—+3	中等稳定性	-31—-40
强絮凝和沉降	+5—-5	较好稳定性	-41—-60
絮凝网络	-10—-15	良好稳定性	-61—-80
精细分散网络	-16—-30	极佳稳定性	-81—-100

Funk 等^[10] 认为，对于大多数水煤浆，合适的 ζ 势约为 -50 mV。

5) 化学添加剂 化学添加剂的类型和特性是影响水煤浆的粘性、稳定性、雾化和燃烧性能、价格等的重要因素。也可以说，为了制备浓度大，稳定性流动性又好的水煤浆，一般要加化学添加剂(或表面活性剂)。美国、日本、中国等都在筛选化学添加剂和研究它对水煤

浆特性的影响方面做了不少工作^[7,8,15-18]。已经发展的化学添加剂的种类很多,但从所起作用来看,可分为弥散剂和稳定剂两类^[13]。

弥散剂因增大煤粒间的斥力而降低水煤浆的粘度,使煤粒不能因 London 力充分接近而絮凝,从而避免了具有高粘度的粒间“网状”结构。Scheffec, R. S. 等^[13]用 Brookfield 旋转粘度计测量的结果表明,负离子弥散剂对水煤浆最合适,其中特别有效的是硫酸钠。碱土木质磺酸盐(钙盐)不如钠盐有效。然而使用钙盐的费用只有使用钠盐的1/4—1/3。此外,钙盐使水煤浆质量更稳定。

在制备水煤浆时,一旦根据最大固体负载(煤的浓度)选定粒度分布,根据最小粘度选定弥散剂,就可选用稳定剂进行匹配以防止煤粒沉淀。例如,采用水溶性树脂将载体转变为 Bingham 流体。这种流体以屈服应力支承煤粒。但此时煤的浓度应限制在 65% 以下,且水煤浆的粘度较高,价格较贵。另一种方法是将部分煤粒絮凝。絮凝是弥散的反面。为了获得希望的结果,应该正确选定弥散和絮凝的类型和数量关系。絮凝方法有以下几种:1)弥散剂数量不充分,这时可借助 London 力使煤浆絮凝,显然这是价格低廉的方法;2)利用非常微小的煤粒的散布状态形成胶凝结构;3)使用絮凝剂。

日本 Kao 公司^[17]已发展 ACC 添加剂系列。ACC-100 适合于 65—72% 浓度;ACC-500 适合于 70—76% 浓度。最近发展的 ACC-700 是制备 70% 以上高浓度水煤浆的优良散布剂,它不需要其他稳定剂^[10]。试验表明,如果加 1.0% ACC-500,则水煤浆的流动性良好,甚至在 74% 浓度下水煤浆的粘度也可降到 2600cp。最近试验结果表明,加 ACC-700 的水煤浆极限浓度要比加 ACC-100 的高 4—5%。

Batra 等^[7]列出了详细的化学添加剂表。他们细致地研究了负离子类和非电离类化学添加剂的效应,得到如下结论:除了某些非电离类化学添加剂以外,将散絮聚合物和非电离聚合物结合形成胶凝结构,可以得到理想的水煤浆特性。

为了降低成本,Tawceel 等^[2]利用造纸厂的废液作水煤浆添加剂。

另外,前面提到,中国科学院感光所发展的添加剂 A 使高浓度水煤浆获得可贵的触变性。他们认为,有无添加剂,水煤浆的性质有明显差别的原因是煤粒表面性质发生了变化。测量结果表明,加添加剂后,煤粒表面吸附层的厚度由 40 Å 增加到 150 Å。

6) 温度 温度是影响水煤浆流变性的实际因素之一。Casassa 等^[11]在室温下制备成浓度 50% 的中性 pH 水煤浆。其粘度同温度的关系示于图 9。温度对粘度的影响可以简单地用温度对液体介质的影响来解释。

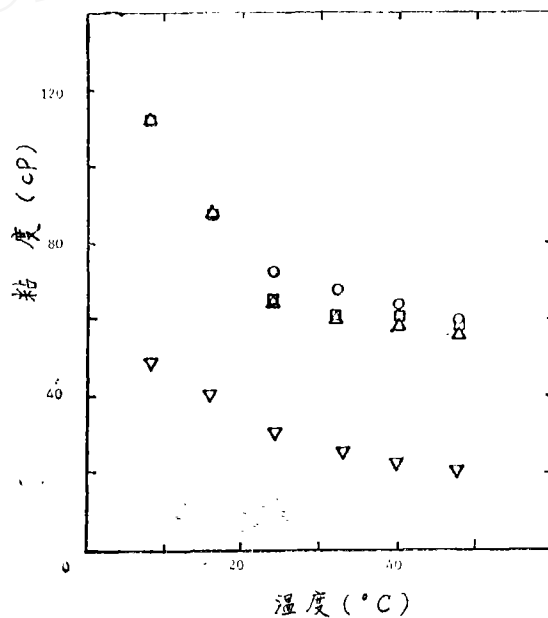


图9 对于 50% 水煤浆,在剪变率 45 s⁻¹ 下
粘度与温度的关系
Pittsburgh #8 (•); Illinois #6 (□)
San Juan (△); Hiawatha (▽)

4. 油煤浆的基本状态及其特性

油煤浆是煤粉、石油（或柴油）和少量化学添加剂组成的液态混合物。因为煤、燃料油和化学添加剂各自的性质变化很大，油煤浆的组成与状态必然差别很大。但从根本上考虑，这种悬浮体大致可分为粗颗粒弥散系统和胶粒弥散系统两类。典型的煤粉粒度分布大致为： $80\% < 200\mu\text{m}$ （74 μm ）； $65\% < 325\mu\text{m}$ （44 μm ）； $15\% < 10-20\mu\text{m}$ ； $1\% < 1\mu\text{m}$ （胶粒）。由此可以看出，同水煤浆相似，油煤浆不仅包含粗煤粒，而且有近于胶粒尺寸的微粒。这种情况表明，不仅重力作用是重要的，而且煤粒表面力也对油煤浆特性起支配作用。因此，对于油煤浆的性状来说，不但这种系统的整体特性，即煤和油的密度、油的粘度等起着很重要的作用，煤粒的表面特性，即相对亲水性/亲油性、电动势（ ζ 势）、表面几何形状等也起着十分重要的作用。而决定油煤浆类型，最终确定其特性的关键特性则是煤粒的散布或集聚状态。事实上，可能存在的集聚状态有以下三种（图10）^[19]：

（1）煤粒没有彼此粘结的趋势，因而在整个浆体中呈弥散状态；

（2）煤粒具有较弱的相互作用（絮凝），并且形成疏松的多孔性块团，后者称为絮凝体；

（3）煤粒具有很强的相互作用（凝结），并形成紧密的块团，后者称为凝结物。

以上三种不同的煤粒集聚状态形成三种不同类型的悬浮体（图11），即稳定的集聚悬浮体、絮凝悬浮体和凝结悬浮体。下面简单叙述这些悬浮体的基本特性^[19-23]。

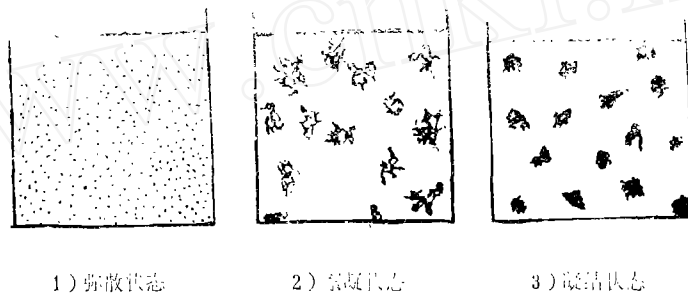


图 10 煤粒的集聚状态

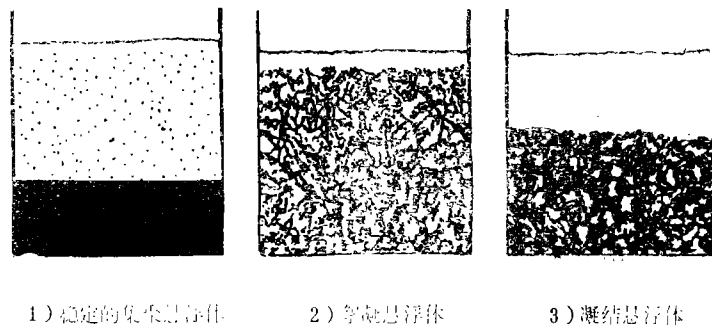


图 11 三种悬浮体类型

在稳定的集聚悬浮体中，由于布朗运动和混乱的湍动传到上层，所以细微的胶粒始终保持悬浮状态。但其中的粗颗粒却可能在重力作用下沉淀。由于颗粒的沉淀速率取决于粒度，因而产生所谓分级沉淀，形成颇为密实的沉淀物。尽管中等浓度的这种煤浆显示出牛顿性状，

但如果这些煤粒是不对称的,则这些浓悬浮体,包括沉淀物,将显示出非牛顿性状,特别是膨胀(剪切变稠)性状。从实用观点看,是不希望发生这种油煤浆沉淀的。

疏松的絮凝悬浮体一般沉降缓慢。在低固体浓度下絮凝体甚至可以单独沉降。这些絮凝体形成的沉淀物非常松散,因此,沉淀物占据煤浆原有体积的相当大部分。絮凝体可能形成半连续或连续的网络结构。结果,这种悬浮体通常是稳定的,其流变特性具有典型的非牛顿性,特别是可能呈现屈服应力或伪塑性(剪切变稀),也可能呈现与时间有关的触变性。

凝结悬浮体中凝结物是由于颗粒与颗粒相互作用形成的。凝结物尺寸小,结构致密,所以沉淀很快。沉淀物是多孔性的。这类煤浆也是非牛顿体,并且经常显示触变性、伪塑性或塑性性状。

迄今对油煤浆流变特性的理论和实验研究工作较多,但限于篇幅,本文从简。

结束语

目前煤浆研究的重点是水煤浆。为了加快对水煤浆特性的研究,除了进行系统的实验研究和理论分析以外,借鉴已经积累起来的油煤浆知识是十分必要的。下面对水煤浆流变性和稳定性的今后研究工作提出几点粗浅看法。

1) 试验是研究复杂悬浮体特性的基本方法。但各种流变测量方法所得结果有所差别。为了向工程部门提供可靠的技术数据,为了便于比较、分析和归纳这些数据,应该尽早使水煤浆特性测量标准化。

2) 在为工程部门提供急需的技术数据之外,应该系统积累试验数据(包括外国的数据),建立水煤浆的普适流变模型和稳定性判据。在此以前,必须先建立用国产煤制备的水煤浆的适用流变模型和稳定性判据。

3) 为了充分掌握各种因素对水煤浆特性的影响,必须深入进行单因素或多因素综合影响的机理探讨,

4) 细颗粒,高浓度,特别是煤的微粉化和超净化是水煤浆的发展趋势,应该尽早开展应用基础研究。

5) 水煤浆特性研究涉及多门学科,如流变学、物理学、化学(表面化学、胶体化学等)等。应该发扬社会主义协作精神,相互取长补短,避免各自为政。

参 考 文 献

参考文献中会议文集的代号分别为

- [3rd] Proc. of 3rd Intern. Symp. on Coal-oil Mixture Combustion Technology, Noyes Data Cor. (1981);
- [4th] Proc. of 4th Intern. Symp. on Coal Slurry Combustion (1982);
- [5th] Proc. of 5th Intern. Symp. on Coal Slurry Combustion and Technology, PETC(1983).
- 1 Casassa, E.Z., et al, Rheology of coal/water slurries, in [3rd]: 1205.
 - 2 Huang Zhaoxiang, et al, Some aspects of preparation technique of coal water slurry and its combustion performance, in [5th]: 1000.
 - 3 Tawell, A.M.Al., et al, Rheological properties of coal/water and coal/oil/water mixtures, in [4th].
 - 4 Kaji, R., et al, Effects of coal type, surfactant and coal cleaning on the rheological properties of coal water mixtures, in [5th]: 151.
 - 5 Doohar, J., et al, Handling properties of coal/water slurries, in [5th]: 1142.

- 6 Funk, J.E., Jr., et al, Control parameters for a 75 wt% coal-water slurry; Co-Al, in [4th].
- 7 Batra, S.K., et al, Rheology and pumping characteristics of coal water slurry fuels prepared in Columbia Chase Integrator, in [5th]: 1119.
- 8 Li Xing-Chang, et al, Rheological characteristics of coal-water mixture with high coal content, in [5th]: 79.
- 9 Dinger, B.R., et al, Stability of a coal water slurry; Co-Al, in [4th].
- 10 Kiyonaga, Y., et al, Rheological characteristics of coal water mixture, in [5th]: 1157.
- 11 Cent Ke-fa, et al, Investigation of flow properties and heat transfer process of coal slurry inside pipe line, in [4th].
- 12 Dinger, B.R., et al, Rheology of a high solids coal-water mixture; Co-Al, in [4th].
- 13 Schelfee, R.S., et al, Development and burning of coal/water slurries, in [3rd]: 58.
- 14 Kim, C.C., et al, Coal slurry characteristics of bituminous and Korean anthracite, in [5th]: 757.
- 15 Son Yong-wei, et al, Studies of additives for coal slurries, in [5th]: 112.
- 16 Naka, A., et al, Studies on additives for coal-water mixture, in [5th]: 58.
- 17 Watanabe, Shin-ichi, et al, Studies on additive for CWS, in [5th]: 88.
- 18 Kuo Hwa, et al, The effect of additive selection on coal water mixture, in [5th]: 127.
- 19 Mary, A. V., et al, Characterization of the various types of COM; its implication for utilization and specification of formulations, in [3rd].
- 20 Anderson, P.C., et al, Rheology of coal-oil dispersions, *Power Technology*, 32, 1 (1982): 45.
- 21 Adiya, K. C., et al, Rheology and stability of coal-oil and coal-oil-alcohol dispersions, *Colloids and Surfaces*, 4, 3 (1982): 271.
- 22 Adams-Viola, M., et al, The effect of coal particle aggregation on the sedimentation and rheology of coal-oil mixtures, *ibid*, 4, 3 (1982): 255.
- 23 Ved, C.J., et al, Coal-oil dispersions: an overview, *Fuel*, 60, 9 (1981): 873.

RHEOLOGICAL PROPERTIES AND STABILITY OF COAL SLURRIES

Yan Ming-wen

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)