

太原理工大学

硕士学位论文

添加造黑液/改性后黑液对水煤浆性能的实验研究

姓名：李效其

申请学位级别：硕士

专业：物理化学

指导教师：龙先勇

201205

添加造纸黑液/改性后黑液对水煤浆性能的实验研究



摘 要

造纸黑液是造纸工业制浆工程中产生的黑色废水经过浓缩之后的粘稠液体，由于其难以分离降解，气味恶臭难闻，排放到河流湖泊之中，给我们的环境造成了严重的污染危害。迫于环境的严峻形势，对造纸黑液废水的综合治理已经到了刻不容缓的地步。造纸黑液中的碱木素、腐殖酸、半纤维等均具有表面活性剂功能，其中的成分可以取代添加剂。煤泥是煤炭洗选加工的副产品，是由微细颗粒煤粉、粉化矸石、泥土和水组成的粘稠物。随着煤炭入选比例的增大和机械化程度的加大，煤泥的产量将会加大，这么多的煤泥排放堆积，而且容易被风化吹干，造成严重的黑色沙尘暴，也给土地和空气污染造成了严重的危害。因此，可以直接利用黑液取代水和添加剂与煤泥、原煤制备水煤浆，这样既有效处理了造纸黑液和煤泥的排放，减少了环境污染，同时还可以降低水煤浆的生产成本，实现黑液和煤泥的资源化再利用，也给人们带来了更多的经济效益和社会效益。

本论文主要研究造纸黑液与煤泥、原煤制备水煤浆的成浆性，旨在研究黑液表面活性剂功能，高效处理利用造纸黑液，节能减排，减少污染。首先，考察了使用稀释不同倍数的黑液与煤泥制成水煤浆的最高成浆浓度、流变性、静态稳定性，发热量等，以及改变 pH 对黑液煤浆的影响；其次，研究了黑液与原煤的成浆性；最后对黑液进行磺化改性，将改性后的黑液与煤泥、原煤制备水煤浆，比较改性前后煤浆的成浆性能。通过实验表明，

黑液制备煤浆时能够表现出良好的表面活性剂功能，起到很好的活性作用；改性后黑液制备煤浆比改性前具有更好的表面活性功能。

主要实验结果如下：

1、黑液与煤泥制备煤浆的成浆性研究

选取两种黑液 1 # 黑液（山西鸿昌农贸有限责任公司）、2 # 黑液（山西合盛工贸有限公司），与煤泥制备水煤浆，研究其成浆性能。1 # 造纸黑液的添加量为 7.2% 时，煤粉粒度小于 160 目，制得煤浆最高浓度为 67.44%，可使煤浆稳定性可维持 20 天保持良好，流动性 A 级；2#造纸黑液的添加量为 12.5% 时，制得煤浆最高浓度为 67%，流动性为 A，稳定性在一周以上。通过改变黑液的 pH，考察其对黑液煤浆的成浆性能，结果实验表明 pH 对两种黑液煤浆影响都较小。但从总体上看，1 # 黑液煤浆的成浆性能优于 2 # 黑液煤浆的成浆性能。

2、黑液与原煤制备煤浆的成浆性研究

选用 1 # 黑液与山西当地的四种原煤（临汾煤、离石煤、晋阳煤、太原煤）制备水煤浆，研究其成浆性能。通过实验的比较发现，造纸黑液对原煤的成浆性仍然能够表现很好的分散功能，且当黑液添加比例为 12% 时，其浆体的综合性能达到最佳状态，成浆浓度达到近 64%，稳定性可达 10 天左右。pH 对黑液与原煤制备的煤浆的影响也较小。

3、黑液的磺化改性及改性后黑液煤浆的成浆性

对选用的黑液（1 # 黑液）进行化学磺化改性，考察其磺化温度，磺化时间对煤浆的成浆性能的影响，通过实验研究，表明磺化的反应温度范围主要集中在 75~100℃，反应时间为 30~40min 时，制取的水煤浆粘度较低，

流动性较好；流动性在整体上也有少许改善，比磺化前有一定的提高；稳定方面，改性后制备的煤浆比磺化前稳定性提高 3~5 天。

关键词：造纸黑液，煤泥，碱木素，水煤浆，磺化改性

THE EXPERIMENTAL STUDIES ON COAL- WATER SLURRY BY ADDING PAPER- MAKING /MODIFIED BLACK LIQUOR

ABSTRACT

Black liquor is viscous and stiff waste component, which is generated by concentrating waste liquor which is produced in the process of pulp and paper industry. Black liquor has been bringing about a lot of serious harm on environmental pollution of china, because it is not easily resolved and degraded, and it can send out foul-smelling gas. It is urgent to solve paper-making black liquor in a comprehensive way, because experimental pollution has been seriously harmed. Lignin, humus acid and hemicellulose of the black liquor have the function of surface-active agent, so we can directly use the black liquor instead of water and additive to preparing coal slurry. Coal slime is viscous and stiff waste component which contain superfine powdered coal, gangue pulverization, dirt and water, which is the byproduct in the process of coal. The output of coal slime will be increased quickly along with the rapid developmet of coal industry and mechanization. So coal slime accumulate on the ground, and is easily weathered by wind and water, which could cause serious black sandstorm. And it does also a lot of harm to the ground and air seriously. So we can directly use the black liquor instead of water and additive to prepare coal slurry with coal slime and coal. Thus the discharge of paper-making black

liquor and coal slime is improved effectively, which could phase down environmental pollution and cut down the cost of production for preparing coal slurry. Therefore we could achieve the goal of making use of black liquor and coal slime, and will benefit our economy as well as our community.

This paper mainly study the slurry of preparing coal–water mixture by using blackliquor, coal slime and coal, and aims to study the function of surface active agent in black liquor, which all treat and utilize black liquor effectively. We should increase production and economize as much as possible, and reduce emission of carbon and environmental pollution. First, the black liquor which was made into different dilution times and coal slime were made into the coal black liquor slurry with excellent performance, and then maximum slurry concentration, rheology, static stability, calorific value, and changing the pH of black liquor on the properties of black liquor coal slurry were investigated. Then the properties of black liquor coal slurry by black liquor and coal. Finally, the black liquor was modified by sulfonation, then modified black liquor and coal slime and coal were made into coal slurry, and compare the coal slurry of unmodified and modified black liquor. It has been shown by c that the function of surface active agent in black liquor is very good on preparing coal–water mixture, which can act active function well. And modified black liquor of coal slurry is better than unmodified on surface active agent.

The main conclutions are summarized as follows:

- 1.Study of preparing slurry by using black liquor and coal slime

Black liquor, which come from Shang Xi Hong Chang Agricultural Trade Limited Company (1 # black liquor) and Shang Xi He Sheng Industry and Commerce Limited Company (2 # black liquor), and coal slime was made into coal-water slurry, which is investigated. When the add content of 1 # black liquid is 7.2% and the particle size of powdered coal is less than 160 item, the concentration of coal water mixture prepared is 67.44%, liquidity will be A grade and the stability will retain almost 20 day in good condition. When the addition of 2 # black liquor is 12.5 %, the concentration of coal water mixture prepared is 67%, liquidity will be A grade and stability will retain more than a week. The experiments showed that the effect of pH on 2kinds black liquor slurry is small, by investigating black liquor slurry on changing pH. However, on the whole, 1 # black liquor slurry is better than 2 # black liquor slurry.

2、Study of preparing slurry by using black liquor and coal

1 # black liquor, and Shan Xi local coal (Lin Fen, Li Shi, Jin Yang, Tai Yuan) was made into coal water slurry, whose slurry was investigated. Afer comparative experiments, it is indicated that the slurry of black liquor and coal is very good and dispersant of black liquor is proved well. When the addition of black liquor is 12 %, the concentration of coal water mixture prepared with coal is 64%, whose slurry is best and tability will retain more than 10 days. The experiments also showed that the effect of pH on black liquor slurry with coal is not big.

3、Modified black liquor by sulfonation and its black liquor slurry

1 # black liquor was modified by sulfonation. The effect of sulfonated temperature and sulfonated time on coal slurry is investigated. It is shown by experimental investigation that when the range of sulfonated temperature is $75\sim 100^{\circ}\text{C}$ and reaction time is $30\sim 40\text{min}$, the apparent viscosity of modified black liquor slurry is not relatively big, whose liquidity retain excellent. Compared to unmodified black liquor, modified black liquor slurry is relatively better on liquidity, and its stability has been increased $3\sim 5$ days.

KEY WORDS: paper-making black liquor, coal slime, lignin, coal-water slurry, sulfonated and modify.

第一章 文献综述与选题意义

1.1 水煤浆的发展及制备工艺

1.1.1 水煤浆的发展及现状

水煤浆作为煤代油^[1]的加工替代产品,是在上世纪 70 年代石油危机中发展起来的一种新型煤基流体洁净燃料,具有燃烧效率高、负荷易调控、节能以及保护环境等优点;其组成成分是用 60%~70%的煤粉、30%~40%的水和少量的化学添加剂混合加工而成非均相固液悬浮混合物,属于典型的非牛顿流体^[2];是一种低污染、高效率、可管道输送的替代油燃料。经过大量试验研究证实,大约 2 t 或 2.5 t 普通水煤浆可代替 1 t 重油。水煤浆,由于其具有良好的稳定性和流变性,因此可以像油一样实现全密封和高效率的雾化燃烧^[3-5]。国内外的实验研究一致表明,在同等条件下,燃用水煤浆与燃用煤相比较,前者可提高煤的燃烧效率,减少对环境的污染,并可取得显著的经济效益。所以,发展水煤浆产业对煤炭产品的升级、能源结构的优化和节约石油具有重要的意义。

上世纪 70 年代初爆发了石油危机^[6],瑞典、美国和日本等率先大力开发以煤代油的新产品和新技术,其目的是为了节省燃油和能耗,但由于经济效益不显著,因此并没有大规模地进行生产应用。尽管如此,后来经过多年的研究,美国 and 瑞典等国成功开发出完全可以代替燃料油的水煤浆。虽然在 1986 年时石油价格的暴跌使一些国家对水煤浆的研究工作稍有停滞,但经过了海湾危机,很多国家一致认为水煤浆代油的开发和利用时一项值得开发和具有现实意义的长远工作。以下是一些国家的研究进展:目前,日本有 50 万 t/a 的制浆厂和经管道运输至电厂的工业示范项目,日本还很注意水煤浆专用锅炉的制造研究,与中国合作进行的 220t/h 水煤浆专用锅炉可以同时装备烧油系统,是中日两国合作的绿色援助计划之一;法国艾米路希电厂是世界上最为成功的煤泥水煤浆用户,自从 1990 年来,该厂 367t/h 循环流化床锅炉一直燃用煤泥制成的水煤浆,浓度可达到 67%,低位发热量 10.47MJ/kg,燃烧效率为 98%;美国结合煤气化联合循环发电

(IGCC)和德士古气化工艺,对超低灰分水煤浆直接在燃气轮机上燃烧的技术进行了系统研究,目前该技术系统在继续研究之中;俄罗斯主要是开发 670t/h 电站锅炉及中小锅炉燃烧水煤浆技术。

我国是石油资源十分短缺的国家^[7-10],以煤代油是国家一项长远的能源政策。水煤浆技术的发展符合国家能源产业政策。我国自 1982 年以来,经历了“六五”到“九五”四个五年计划的攻关,总共取得了水煤浆技术重大科技成果 33 项。在技术开发、工业化制浆及燃烧等方面具备了一定基础和能力,技术已趋于成熟,能满足工业化应用的基本要求。截止 2010 年,我国有 10 吨/时以下的锅炉约 70 万台,因烟尘排放不符合国家环保标准和运行效率低下即将停用、更换和改造的锅炉高达 50%以上。许多锅炉可以在本体基础上改造的情况下,该燃水煤浆。目前,我国有大小燃油火力发电厂 100 个左右,燃油用量接近 700 万吨,占市场总量的 50%;陶瓷厂上千家,燃油用量占市场总量的 35%。由于国际油价不断上涨,企业纷纷改用燃烧水煤浆,降低生产成本。根据预算,全国将可节约和替代燃油量达 1600 万吨。从这些上面,完全体现出水煤浆在目前乃至未来都将是一个重要的发展方向。

经过多年的研究与开发,我国已掌握了符合自己特点的水煤浆系统技术,培养了一支具有较高水平的科研、设计、生产和管理的科技队伍。我国有专门的国家水煤浆工程技术研究中心,旗下设有制浆技术研究所、燃烧技术研究所、储运技术研究所、工程设计研究所、添加剂技术研究所、炉窑技术研究所六个专业研究所和多个专业设备制造基地及制浆、燃烧示范培训基地。这为我国水煤浆的发展奠定了深厚的基础,也为我国能源规划提供了策略和方针。

1.1.2 影响水煤浆的因素

水煤浆是一种复杂的非均相分散体系,影响煤的成浆性、浆体流变性、稳定性的因素很多。对制约水煤浆性质的因素,过去已经做了很多工作^[11,12],但由于受到多种因素的影响,得出的结论和看法不尽相同^[13-19]。例如,空气平衡水分和最高内在水分对煤浆性质的影响程度;煤中矿物质及矿物质在煤中的溶出特性对水煤浆性质的影响;煤的表面电学性质对煤浆的影响及煤的空隙结构与煤的比表面积对水煤浆性质的影响等都有不同观点。于此同时,不同空隙结构和煤岩的显微组分对水煤浆性质的影响研究工作较少,而且没有得到明确的结论。影响水煤浆性质主要有三个方面的因素:煤质组成、煤的粒度分布特征以及分散剂分子的结构特征,而其中煤质因素包括煤的变质程度、矿

物质组成、煤岩组分、孔结构性质、煤的表面性质等，煤质因素是制约水煤浆性质的主要因素。

(1) 煤中矿物质对水煤浆性能的影响

煤中矿物质对水煤浆性质的影响较为复杂^[20-26]，研究它对优化水煤浆制备工艺和完善指浆技术有着重要的意义。由于煤表面性质的差异，矿物质含量和组成影响着煤的成浆性，但是关于矿物质对水煤浆特性的影响至今尚无统一定论。例如石英、黄铁矿和方解石等矿物质密度大，在浆体中易下沉，很容易破坏体系的结构，降低浆体的稳定性。通常情况下，矿物质表面的 δ 电位较高，增加了颗粒间的静电作用，可以使体系粘度降低。粘度矿物质因其吸水膨胀性能够使煤浆的表观粘度升高，不利于制浆；但粘度矿物质颗粒间的静电斥力较强，在浆体中易形成网状结构而使水煤浆具有很好的触变性，但在外力作用时结构容易遭到破坏，粘度降低。并且与煤种和所选用的分散剂有关。一般而言，煤种矿物质主要通过影响煤表面的亲水性，电化学性质或通过与制浆所用分散剂的相互作用来影响浆体的性质。另外，一些矿物质如硫酸盐矿物可以溶解多价离子，能降低煤颗粒表面电动电位的绝对值和活性剂的分散效能。除此之外，煤中矿物质也会影响煤的可磨性。可磨性好的煤可堆积效率高，使煤的成浆性增大。总之，煤中矿物质对水煤浆特性的影响很大，据此人们可以根据这些规律，优化水煤浆制备工艺，同时提高水煤浆的质量。

(2) 煤的表面性质对水煤浆性质的影响

煤表面为非均相结构，其中无机物与有机物错综复杂地结合在一起，共同来影响着煤的湿润性。煤的表面性质像内在水分、含氧官能团、表面吸水特性、接触角等，对水煤浆的成浆性有着重要影响。煤中内在水分是指吸附或凝聚在煤颗粒内部的毛细管或孔隙中的结合水，是影响煤成浆性的关键因素，内在水分越高，煤浆性能越差，浓度越低。内在水分越高，说明煤颗粒表面吸附水分子的能力强，一方面影响表面表面活性剂的吸附，另一方面也反映了煤中孔隙结构易于赋存水分，这样就会减少煤浆中作为流动介质的水分，所以表观粘度增高，成浆性能降低。煤中的含氧官能团主要包括羟基、羰基和羧基，都是易于形成氢键而亲水，故煤中含氧官能团越多亲水性越强，内在水分含量越大，成浆性就越差。研究表明，煤表面的有机质内具有不同极性官能团的小的成簇状的芳香单元组成结构，其难以被水湿润而易被油润湿。煤的表面吸水特性对水煤浆流变性的影响较大。接触角是用来度量湿润度的，接触角是表示煤表面各表面位上性质的宏观

平均值。若煤的临界面张力增加,容易被一些低极性的有机液体润湿,而煤表面的含氧官能团一般存在于煤表面上,它们容易形成氢键而亲水。在水煤浆的研制中,经常用接触角来度量煤的疏水性。尉迟唯等研究煤-水接触角与煤的成浆性及煤变质程度的关系时发现,煤的成浆性随疏水的增加而增加;煤的表面电性可以影响煤颗粒的分散性,表面电性越高,煤颗粒的分散性越好,水煤浆的粘度就越低,故人们在制备煤浆的实际应用中把某些金属离子最为稳定剂,用来降低煤颗粒的表面电性,一次来改善煤浆的稳定性。因此,煤的内在水分、含氧官能团、表面吸水特性和接触角等参数越大,煤的亲水性越好,成浆性能越差;煤的表面电性越低,可以大大改善煤浆的稳定性。

(3) 分散剂在煤表面的吸附特性及表面电化学性质对水煤浆性质的影响

分散剂是影响水煤浆性质的重要因素,分散剂在煤表面的吸附具有改善煤表面的亲水性,降低煤-水界面张力的作用,促进煤粉在水中的分散,降低煤浆的表现粘度。分散剂是一种可促进分散相(如水煤浆中的煤粒)在分散介质(如水煤浆中的水)中均匀分散的化学剂。要使分散相能在分散介质中均匀分散,首先必须是分散相的粒度达到足够的细度,分散相粒度越小,分散相与分散介质间相界面越大。对不同变质程度的煤,制浆用分散剂在煤表面吸附特性和相应的煤表面电化学性质直接影响着不同煤种水煤浆的性质。许多学者^[27,28]认为,水煤浆的表现粘度跟煤对表面活性剂的吸附量以及吸附膜的厚度有关。

制备水煤浆所需的分散剂费用在制浆成本中时仅次于煤炭费用的主要成分,因此分散剂的配方对水煤浆的成本有着非常重要的影响。

(4) 孔结构对水煤浆性质的影响

尉迟唯等^[29]人通过三种不同的方法(CO_2 吸附法、 N_2 吸附法和压汞法)测试了不同变质程度煤的孔结构性质,分析了煤的孔结构特性与水煤浆性质之间的关系。结果显示,煤的孔结构特性对水煤浆性质有着复杂的影响,其中以煤的大孔结构对煤浆成浆性的影响最大,在相近的孔体积和孔径分布下,煤的成浆性差别较大。孔结构特性本身作为一个独立的因素,其并不能完全体现出对水煤浆性质的影响,其主要与煤的表面性质如含氧官能团性质、煤表面的疏水性及煤的吸水性等密切相关,共同相互作用来影响着水煤浆的性质。

煤浆煤是一种很复杂的多孔性固体,孔结构可以分为大孔、中孔和微孔,并且煤的孔隙率越是发达,则煤的比表面积越大。相关的研究表明,不同变质程度的煤,其孔结

构特点对水煤浆性质的影响不同。

对于相同变质程度的煤，孔体积大的吸附的内在水分多，在相同固体煤粉量的条件下，能使浆体的粘度增大，从而制约高浓度煤浆的制备。通常情况下，煤的大孔结构对煤成浆性的影响比较明显；而微孔有效孔体积的大小主要与浆体的存储性质有关，微孔有效体积较大时可以加速浆体软沉淀变成硬沉淀，从而影响浆体的长期存储性能。变质程度不同的煤，因其孔结构特性对水煤浆性质的影响较为复杂，故根据煤的表面性质可知，较小的总孔体积的煤有较高的成浆性。此外，煤阶越低、孔隙越发达的煤种制浆就越困难。

1.1.3 水煤浆的基本特性

水煤浆和一般的煤泥水有本质的区别，它是一种燃料，作为均匀悬浮流体，除了水煤浆中煤本身固有的特性（发热量、灰熔点、含硫量等）外，还具有流体的特性（浓度、流变性、稳定性），这就在形态上给其替代油提供了依据。水煤浆技术中包括制备煤浆所需的煤种的选择，要求选择成浆性很好的煤。煤的成浆性是指将煤制备成水煤浆的难以程度。作为水煤浆与煤泥水区别的特性，水煤浆的流变性十分复杂，在煤浆低浓度时可能表现为牛顿流体；浓度稍高时产生絮团后，可能表现为宾汉流体；更高的浓度时又可能表现出胀塑性流体；但当加入添加剂后，煤粉和水通过相互作用紧密结合在一起，形成网状结构，成为均一体，表现为非牛顿流体的性质。水煤浆同时也是一种固液两相混合物，容易发生固液分离现象，这体现了水煤浆的稳定性。由于水煤浆的性质之间相互制约，所以很难使煤浆同时达到各项要求。比如，水煤浆浓度较大时则粘度大，流动性差；浓度较低时有利于输送、雾化和燃烧，但是会使稳定性变差。因此在制备水煤浆时要权衡各项指标，使煤浆达到一个最高的性能。作为水煤浆具有以下一些基本性质：

（1）煤的颗粒大小

煤颗粒的粒度分布^[30,31]对水煤浆的成浆性性能起着不可至关重要的作用。人们总是希望制备出的水煤浆在流动性和稳定性都良好的条件下浓度越大越好，这样可以增大水煤浆的发热量，提高整个工艺效率。从理论上讲，水煤浆的粒度分布只有达到较高的堆积效率，即要求颗粒堆积时空隙最少，固体体积的浓度才能尽可能地提高^[32-38]。研究表明，制备煤浆使用单一粒径的煤颗粒是不合适的，通过控制煤的粒径和粒度分布不仅能降低水煤浆的粘度，还能增强其稳定性。为了提高煤粒粒子的堆积效率，可以根据需要分别磨制一部分较粗大粒子和一部分较细的粒子，再将二者混合。这样配出来的煤粉制

成浆后，细粒子可以填充在较粗粒子的空隙中间，提高煤粉的堆积效率。

(2) 水煤浆中煤含量——浓度

浓度是衡量水煤浆性能的一个重要标准，只有制备高浓度的水煤浆才可能最大限度的提高煤的燃烧效率^[39,40]。作为锅炉燃料或气化原料，应该尽可能地减少其中的含水量^[41]。一般要求所制备出的水煤浆含煤的质量分数（即水煤浆的浓度）大于 58%。在制备煤浆时，水煤浆产品实际浓度与煤炭的质量、制浆技术及用户的需求有关。水煤浆允许含有 30%~40% 的水分，但这里的水分是指水煤浆中的全水分，包括隐含在煤中的内在水分。一般情况下制浆所使用的煤炭也不全是干燥的，通常已经含有 5%~8% 甚至更多的水分，因此在制备水煤浆时实际加入到水分不到 30%~40%。

(3) 水煤浆的流变性

水煤浆是一种流体燃料，因此具有流变特性，在管道运输过程中，人们总是希望其具有更好的流变性，这样有利于工艺流程的操作，降低对设备的损耗，减少成本。为了便于在工业上泵送或者雾化，水煤浆一般要求其有较低的粘度，并且能够具有很好的流动性能^[42-46]。牛顿流体在流动时其粘度在温度恒定是为常数，不随流动的速度梯度变化而变化；而水煤浆是一种非牛顿流体，它的粘度会随着流动时速度梯度（剪切速率）的大小而变化，所以它的粘度称为“表观粘度”，不同剪切速率条件下可现为不同值。为了便于泵送、雾化、燃烧或气化，要求水煤浆在常温及 100s^{-1} 剪切速率下的表观粘度不高于 $1000\sim 1200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，流速在 $40\sim 80\text{ m/s}$ 。

流变性：对流变模型 $\tau=\tau_0 +KD^n$ 作回归分析，浆体流动度指数 n 、初始应力 τ_0 与浆体流型的对应关系如下： $\tau_0=0, n<1$ 假塑性流体； $\tau_0=0, n=1$ 牛顿流体； $\tau_0=0, n>1$ 胀塑性流体； $\tau_0\neq 0, n<1$ 屈服假塑性流体； $\tau_0\neq 0, n=1$ 宾汉塑性流体。^[47]

(4) 输运中的稳定性

一般情况下制备成的水煤浆很少现配现用，总要有一个储备的环节，比较符合现实的需求。这样就使得水煤浆不仅要求有良好的流变特性，而且其要能够稳定地贮存一定的时间。为了能让水煤浆在贮运过程中不产生沉淀，保持其初始状态，应该使水煤浆具有良好的稳定性^[48-53]。水煤浆是一种固、液两相混合物，由于煤粒自身的重力作用，不容易长时间保持均相状态，和容易发生固、液分离现象，一般情况下要求在储运过程中不产生“硬沉淀”，所谓的“硬沉淀”就是指无法通过搅拌使水煤浆重新恢复至初始状态的沉淀物。所需要的存放稳定期要根据用户要求及具体的用途而定，对长距离输送或

运输的水煤浆，一般要求为三个月；而对作为气化原料的水煤浆，24 小时的稳定期就能满足实际生产的要；还有很多等。

1.1.4 制备水煤浆的工艺

制浆工艺是水煤浆技术的核心技术之一^[54,55]，目前主要包括干法、湿法、干-湿法联合制浆，另外还有中浓度磨煤制浆、高-中浓度磨煤制浆以及结合结合选煤的制浆工艺等。在实际生产中间通常根据原煤性质的特点和用户对水煤浆质量的要求选择合适的制备工艺。下面主要介绍干法和湿法两种制备工艺：

(1)干法制浆^[56] 图 1-1 是典型的干法制浆工艺流程图。其优点是可节省运输费用，提高难以制得高稳定性水煤浆的煤种的成浆性，不需要加稳定剂。没有冻结现象，很少有干燥结块现象，不会造成水煤浆喷枪的堵塞，简化了煤浆的贮运设施，对一些远离制浆工厂的中、小企业的工业炉可以选用干法制浆工艺。另外，缺点就是能耗大，堆积效率不如湿法制浆。

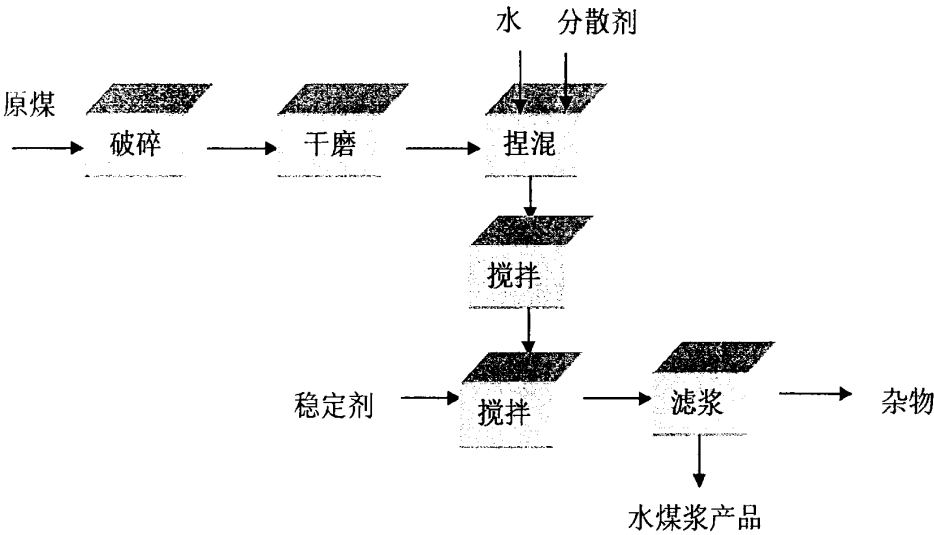


图 1-1 干法制浆工艺流程

Fig. 1-1 Schematic diagram of slurry in dry method

(2)湿法制浆 与干法制浆不同的是，湿法制浆工艺是将煤炭、分散剂、和水一起加入磨机。磨出来的直接产品就是水煤浆了，也叫高浓度水煤浆。若需要进一步提高水煤浆的稳定性，需要加入适量的稳定剂^[57,58]。国外采用这种制浆工艺的公司很多，英

国的大西洋（ARC）公司、KVS 公司，日本的日立公司与 COM 公司都采用此工艺。现在我国大部分制浆厂也都采用这种工艺。其优点在于：工艺流程简单，在高浓度下磨介表面可粘附较多的煤浆，有利于研磨作用产生较多的颗粒，改善粒度分布，另外添加剂直接加入磨机可在磨煤过程中很好地即是与煤粉粒产生新生表面接触，从而提高制浆效果，可以省去捏混和强力搅拌工序，节省设备。

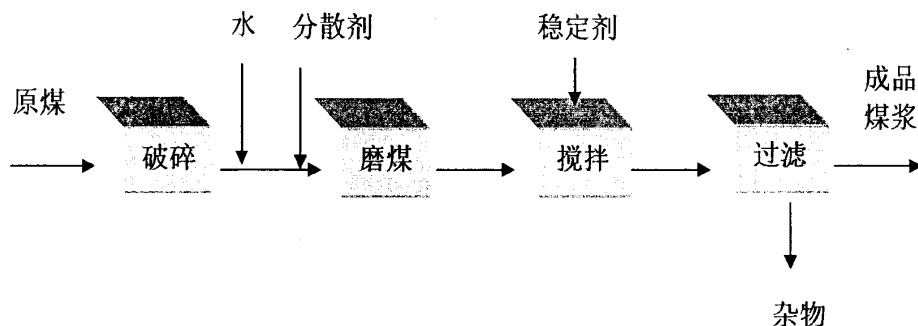


图 1-2 干法制浆工艺流程

Fig. 1-2 Schematic diagram of slurry in wet method

1.1.5 水煤浆的应用现状

水煤浆作为一种节能、清洁的燃料产品，主要体现在水煤浆燃烧效率高，水煤浆锅炉的热效率比普通燃煤锅炉要高。水煤浆具有像石油一样的流动性，可以泵送、雾化和着火燃烧，还可以代替油（气）在工业锅炉、电站锅炉、工业炉窑上燃用，并且其排放的烟气轻白无尘，符合国家一类地区（风景区）的环保要求。目前，国家提倡节能减排，能源的综合利用，严禁化石能源的一次性消费。水煤浆的开发有利于这项政策的推广^[59]。

1.2 造纸黑液现状及治理

1.2.1 造纸工艺流程及黑液的形成

造纸产业是与国民经济和社会事业发展关系十分密切的一项重要基础原材料产业，是拉动林业、农业、化工、印刷、包装、机械制造等产业发展的重要力量。目前，我国造纸工业生产量和消费量均居世界第 2 位，已成为世界造纸工业生产、消费和贸易大国。科技进步和人民生活水平不断提高，许多领域对纸浆造纸工业产品提出了新的要求，如高速印刷机、高档包装设备、电脑打印机的出现，纸及纸制品正由单一功能向多功能方

向发展，以满足出版、印刷、包装等工业领域的需求和人们直接消费的需求。

造纸制浆工业作为国民经济的基础产业，纸作为生产原料，被广泛的应用于工业、建筑业、国防、交通、电子信息等各个领域。然而，造纸制浆的工业废水，尤其是造纸黑液，造成的环境污染已经十分严重，是世界上公认的主要环境污染源，被列为世界五大公害之一。我国的造纸废水污染仅次于冶金、石化而居第三位，而造纸黑液又是其最主要的污染源。以我国山西晋南的麦草浆为例，其制浆造纸厂的造纸废水主要包括：制浆蒸煮黑液、中段水以及白水三个部分。其中，制浆蒸煮黑液占到废水总量的 10%，但是，黑液污染负荷却占到污染总量的 90%；中段水约占造纸废水总量的 90%，而它的污染负荷只占污染总量的 10%左右。

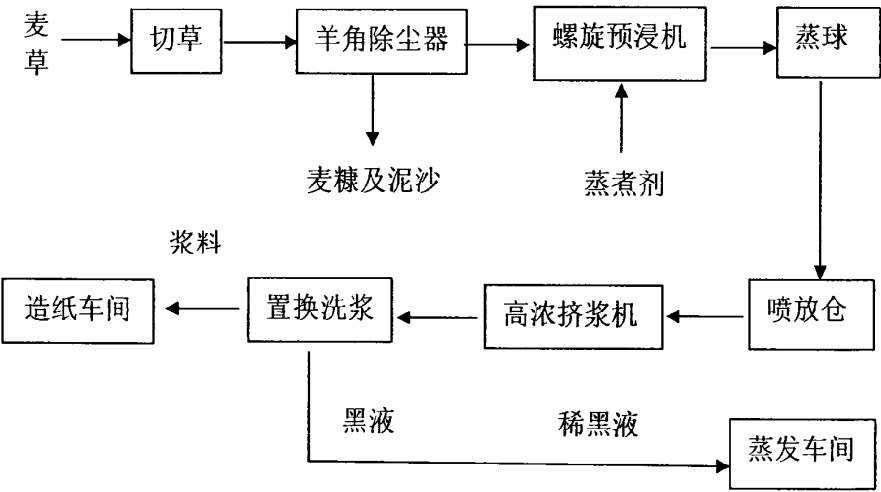


图 1-3 亚硫酸盐法麦草制浆和黑液提取工艺流程

Fig. 1-3 Flowchart of sulfite pulping and black liquor extracting

图 1-3 是亚硫酸盐麦草制浆和黑液提取工艺的流程图。麦草经过切割机切成 2~4cm 的草片，然后装入蒸球内，用亚硫酸铵作为蒸煮剂，以碳铵作为缓冲剂，在高温高压（0.7MPa）下，蒸煮，促使麦草中的木质素与亚硫酸铵发生反应生成木质素磺酸铵而溶解于水，从而将纤维与糖类、木质素等进行剥离，经过一段时间的蒸煮后，达到蒸煮程度，将浆料喷放至喷放仓储存起来。喷放仓中的浆料经过螺旋输送机至螺旋挤浆机喂料口，在挤浆机的摩擦和揉搓作用下，将纤维（纸张成分）与黑液进行分离，浆料经两道挤浆机进行置换黑液提取后，浆料（纤维）干度约 40%，黑液提取率约 75%，浆料经洗浆机置换洗涤后，黑液提取率可达 90%以上，洗涤后的纤维浆料去造纸工段，黑

液的 w (固形物) 约 10%，温度 70℃。

1.2.2 造纸黑液现状及危害

造纸工业废水^[60,61]主要包括蒸煮制浆废水(黑液)、洗浆废水(洗涤废水)、漂白废水和抄纸废水四大类。化学制浆的蒸煮废液,即黑液是造纸工业废水的重要污染源之一,所产生的 COD、BOD 约制浆全过程污染物总量的 90% 以上。造纸工业的碱法(烧碱法和硫酸盐法)制浆工艺产生的废水中含有大量的木质素,呈黑褐色,故称作黑液。黑液中含有大量的悬浮性固体、有机污染物和有毒物质,直接排放到水体中会造成严重的污染。其主要危害有:含有大量纤维、色素和无机盐的造纸废水会使水体变黑,并有特殊的恶臭味;含高浓度有机污染物的造纸黑液的生化耗氧量(BOD)可高达 5000~40000g/L,会大量消耗水中的溶解氧,影响水质;黑液中大量存在的碱性物质会使水体的 pH 值急剧升高,破坏水体环境的平衡。尤其是许多小型造纸厂,其排污降污能力不达标,直接将造纸黑液排放至临近的河流中间,将曾经清澈见底的居民用水变成了浑浊乌黑恶臭难闻的污染之源,对沿河居民的身心健康造成了严重的影响,土地恶化,农作物不良生长及减产等。图 1-4 是一些日常生活中造纸黑液污染河流及河中鱼、海鲜产品受到污染的图片,造纸黑液直接排放到河流海洋里,会造成局部水域富营养化,破坏原有的生态平衡。

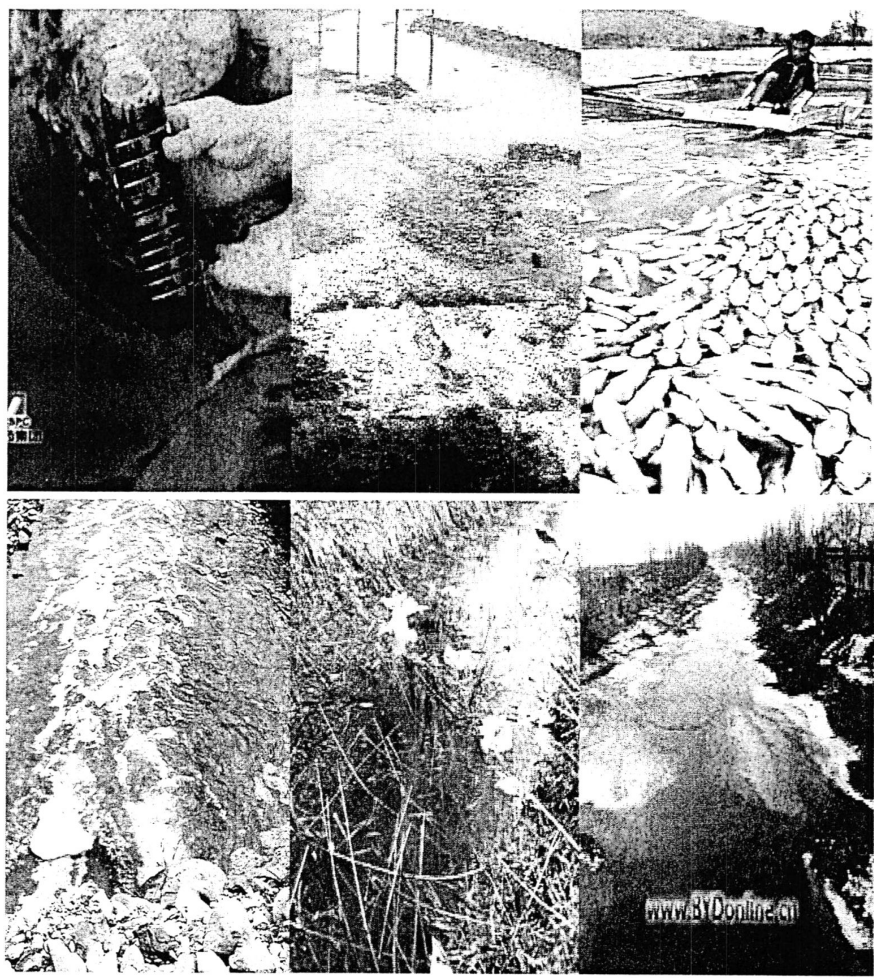


图 1 - 4 造纸黑液污染生活图片

Fig. 1 - 4 The photographs of black liquor for paper making

1. 2. 3 造纸黑液的治理现状^[62]

造纸黑液是一种成分复杂, 污染负荷大而非常难以处理的有机废液, 其中含有大量的难降解的木质素, 并且排放量大, 使得黑液的治理相比较其它废水更为困难。多年来人们一直努力探寻黑液治理利用途径, 我国也就造纸工业及黑液治理问题进行了大量的研究, 发现对黑液的治理, 只有走资源化发展道路, 提高综合利用, 从能从根本上解决环境污染的问题; 并且在取得环境效益的同时, 还取得了良好的经济效益和社会效益^[63-66]。真正实现经济效益、环境效益和社会效益的统一, 符合国家可持续发展的战略方针。目前国内外大多采用了碱回收法、膜处理法、酸析法、生化法等数十种治理利用技术。

(1) 碱回收处理

目前应用较多、技术相对成熟的处理黑液的方法是碱回收技术，碱回收法在国外已经成为处理造纸黑液最普遍最有效的一种技术^[67]。碱回收技术是利用热化学的基础原理，将蒸煮黑液中的有机物氧化分解，利用其释放出来的热能，并回收废液中残余的碱。碱回收技术包括以下 3 中类型：

(一) 传统碱回收技术 该技术工艺过程为：浓缩—燃烧—苛化。

碱回收首先是采用多效蒸发器将造纸黑液蒸发浓缩到一定程（45%~60%），其次送入碱回收炉里是其中的有机物燃烧烬，在高温下无机物变成熔融状态，经冷却以后形成绿液（其主要成分为 NaCO_3 ），加入石灰苛化为 NaOH 后，再回收到纸浆生产工艺中，以达到回收碱并循环利用的目的。但是，因为碱法草浆黑液中硅含量高，粘度大，蒸发之后最终浓度难以达到燃烧的要求，会对碱回收系统的稳定运行造成严重的影响。所以，碱回收方法中最重要的环节就是除硅与降粘，只有降低了粘度和硅含量，黑液运输、燃烧、苛化等工艺才能顺利进行。不过，该方法的缺点就是苛化产生的白泥无法处理，造成二次污染。

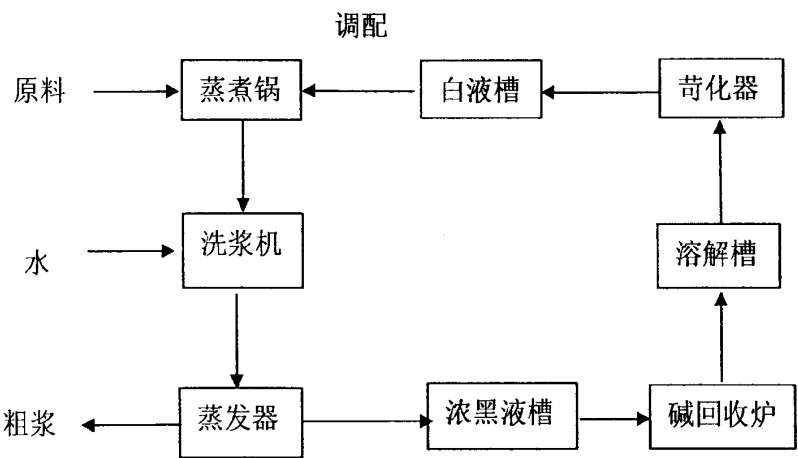


图 1-5 传统碱回收工艺流程

Fig. 1 - 5 Traditional alkali recovery process

(二) 混合焙烧烧碱回收技术 这种技术是在传统碱回收技术的基础上发展起来的，即将苛化产生的白泥与浓缩黑液混合，借助黑液中固形物燃烧放出来的热量是 CaCO_3 分解成 CaO 和 CO_2 ，让 CaO 再返回用到苛化工艺中，这样就可以循环利用，既有效地解决了白泥的二次污染，又提高了碱的回收利用率。

(三) 直接碱回收技术 近些年, 国外发展了直接碱回收技术。它的基本原理是将造纸黑液经过多效浓缩成固体物, 并于赤铁矿混合进行高温反应, 生成固态松散的铁酸钠, 然后进一步水解生成碱液和赤铁矿固体。水解生成的 NaOH 苛化率可以达到 90% 以上, 并且生成的赤铁矿固体还可以进一步循环使用。此技术与传统的碱回收相比, 消除了苛化与白泥处理工序, 缩短了工艺流程, 设备简单, 费用较低, 碱回收率高。

(2) 膜处理法

膜分离技术作为一种新兴的, 低能耗的化工分离单元操作, 已在造纸黑液的处理方面发挥了较大的优势, 是值得推广的一项新的处理黑液的方法。20 世纪 60 年代末国外一些发达国家开始将膜分离技术应用于造纸废水的处理上, 如超滤(UF)、反渗透(RO)和电渗析(ED)等技术, 在造纸工业废水的处理方面, 不但防止了环境的污染, 而且大大降低了能耗, 同时还回收了大量有用的资源。目前, 膜处理技术已经转入工业化应用阶段, 一些发达国家如美国、西德、日本、瑞典等, 在大型造纸企业相继建立了超滤和反渗透车间或者加工厂, 用来处理制浆废水、废液和回收有用的副产品以及水资源, 已经取得了显著的经济效益。

我国在处理造纸工业废水方面也已经开始采用膜处理技术, 杭州国家第二海洋研究所采用电渗析法, 回收浓缩经萃取分离木质素后 pH 为 12~13 的草浆和桑皮浆黑液中的烧碱, 电渗析浓缩室中的 NaOH 为 8.87g/L, 碱回收率可达 95%。兰州膜研究所曾利用聚砜膜处理造纸黑液, 其 COD 去除率可以达到 90% 以上, 透水量达 $200\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; 对含固量为 0.24g/L 的黑液, COD 去除率达 96.1%, 透水量达 $400\sim 600/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

膜处理造纸工业废水的特点是: (1) 占地面积少, 基建费用低, 设备投资省; (2) 运行流程简单, 维修方便; (3) 自动化操作, 所需人员少; (4) 操作环境卫生; (5) 可以在常温下操作运行, 不需加热, 能耗低, 效率高; (6) COD、BOD、SS 和色度的去除率比常规方法高。

(3) 酸析法

黑液的主要成分为木质素、腐殖酸、聚糖等。天然木质素大分子是一类具有三维空间结构的芳香族高分子化合物, 包括许多苯丙烷基基本结构, 含有酚羟基、甲氧基和酚醚基等, 其通式可用 $\text{R}-\text{OH}$ 表示。黑液中的木质素等大分子在蒸煮过程中, 由于烧碱的作用使醚键断裂, 木质素大分子逐步降解为见木素, 以木质素钠盐的形式完全溶于黑液中呈亲水胶体。当采用酸中和黑液时发生亲电取代反应, 即氢离子取代了木素中的钠

离子,使碱木素胶体遭到破坏,生产难溶或不溶于水的木素,经过沉降从黑液中分离出来^[68-70]。当碱木素在 $\text{pH} < 3$ 时,木质素析出率可以达到 90% 以上。这种方法的主要缺点就是使用的商品酸成本太高,且对设备具有一定的腐蚀性;造成二次污染,后续处理难以进行。

(4) 生物化学法

由于黑液中所含的木质素、聚糖、腐殖酸等大分子是丰富的微生物原料,因此人们想到用生物处理法来解决造纸黑液污染问题。微生物具有分解降解有机物、腐殖酸的特性,生物法就是利用该特性把有机物分解代谢为无机物,最后达到处理废水的目的。活性污泥法是其常用的方法,是通过创造更适合微生物生存和繁殖的环境,使其大量繁殖,以用来提高其氧化分解有机物的效率。传统的厌氧消解可以产生甲烷,而甲烷燃烧可以用来发电,为企业在废水管理方面替代部分能源,节约成本。造纸黑液经分离木质素后,所得废水中 COD 为 2000~3000mg/L, BOD/COD $\approx$ 0.5,可生化性好,适合用生物化学法处理。该法的缺点就是:采用好氧生化法处理,占地面积大,构筑单元多,基建投资复杂,会产生大量污泥,存在二次污染;而采用厌氧法处理,其工艺复杂,设备造价昂贵,技术条件要求苛刻,而且处理量小。

1.2.4 造纸黑液的成分及用途

造纸工业上使用烧碱和硫酸盐或亚硫酸盐把植物体内能够用来造纸的纤维素提取分离出来,经过加工成型后,出来成品纸。但是,植物体内除了纤维素之外,还有一种重要的天然木质素大分子物质以及半纤维,它们一起支撑起植物的细胞壁。用于造纸的纤维素被提取分离之后,剩余的碱性黑液中还含有碱木素、腐殖酸和半纤维等大分子物质,如果将其直接排放江河湖泊中间,不仅造成严重的环境污染,而且浪费资源。

黑液中的碱木素经过化学药品的蒸煮之后,其本身部分被磺化形成木质素磺酸盐,而木质素磺酸盐分子中含有磺酸根,决定了其有较好的水溶性^[71,72]。木质素磺酸盐分子中同时具有 C_3 - C_6 疏水骨架与磺酸根、羟基等亲水基团,因此是一种典型的阴离子表面活性剂。木质素磺酸盐能够降低溶液的表面张力,但对表面张力的抑制作用不大,也不会形成胶束。木质素磺酸盐的基本组成组分是苯甲基丙烷衍生物,典型的针叶木木质素磺酸盐可用下列化学式 $\text{C}_9\text{H}_{8.5}\text{O}_{2.5}(\text{OCH}_3)_{0.55}(\text{SO}_3\text{H})_{0.4}$ 表示。图 1-6 为木质素磺酸钠分子结构式的一部分。

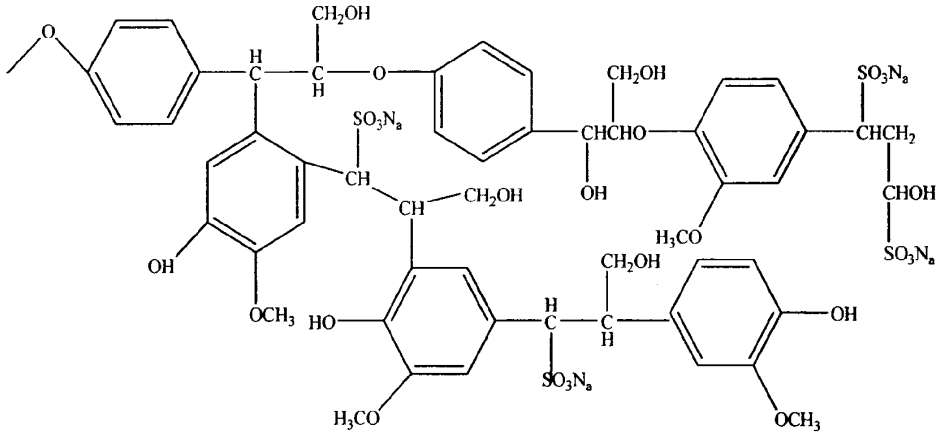


图 1 - 6 木质素磺酸钠的分子结构式 (部分)

Fig. 1 - 6 The molecular structural formula of sodium lignin sulfonate

黑液中的腐殖酸是分子量和结构不同的大分子多取代芳香酚羧酸混合物, 同时具有疏水基和亲水基两种基团, 也被认为是一种很好的分散剂。

煤颗粒表面的主要成分是稠环芳烃, 呈疏水性, 在水中具有热力学不稳定性, 极易团聚, 煤颗粒能否被分散的关键就是分散剂分子能否吸附在煤颗粒表面, 使煤颗粒表面由疏水性变为亲水性。而木质素磺酸钠分子和腐殖酸主要通过其疏水基团与稠环芳烃间的分子力作用, 定向吸附在煤颗粒表面上。因此, 对于黑液中的木质素磺酸钠和腐殖酸来讲, 被用于制备水煤浆的分散剂^[73-77], 是解决黑液污染的一条合理的途径, 解决了污染, 节省了资源, 是值得推广和开发的一项工程。

1.3 木质素磺酸盐改性

木质素磺酸盐大部分是直接由酸性亚硫酸盐制浆法产生的, 这符合麦草亚硫酸盐法制浆流程中被分离的木素盐的情况。由于木质素磺酸盐分子中含有磺酸根, 这就决定了其具有较好的水溶性, 同时具有 $C_3 \sim C_6$ 的疏水骨架与磺酸根、羟基等亲水基团, 是一种典型的阴离子表面活性剂^[78-84]。通常低分子量的木质素磺酸盐在溶液中缔合在一起, 高分子量的木质素磺酸盐是具有三维立体空间结构的化合物, 在水介质中显示出聚电

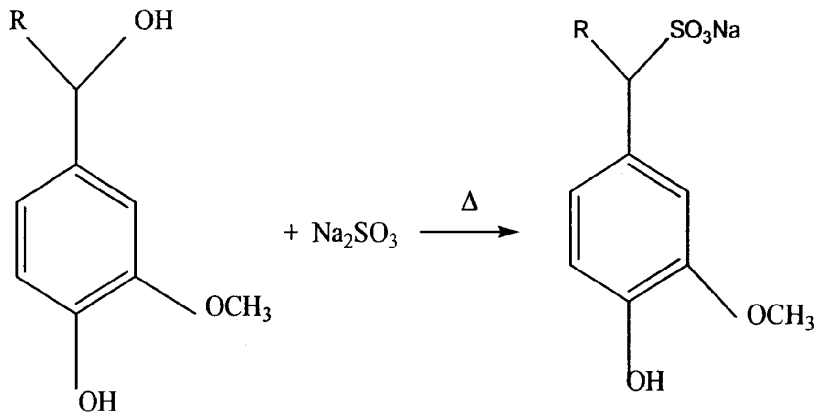
解质行为。广州木钙因其分子是大于 5000 的组合较多，其分散性能和粘结性能较好，而 SFP 木质素因磺化度高，溶解性好，有较高的电负性和表面活性。为了提高黑液中木质素盐的表面活性作用，需对黑液进一步改性，使黑液中的木质素盐分子的活性点更多的暴露出来，起到更好的添加剂的作用。

目前为止，对木质素磺酸盐改性的方法主要可分为两大类：物理改性和化学改性。物理改性是指在不改变化学结构的条件下，提高其表面的物化性能。例如通过分离提纯、物理吸附、超滤、萃取等方法，使木质素磺酸盐分子量分级讲解，保留分散减水作用较好的中间分子量部分的木质素磺酸盐；同时也可以将其与其他外加剂复合，以克服各自的缺点达到较好的分散性能和稳定性能。化学改性主要包括木质素磺酸盐的功能化化学改性和接枝共聚化学改性。功能化化学改性是通过对木质素磺酸盐进行化学反应，使其具有要求的性能。常用的功能化化学改性方法有磺化、缩醛化、烷基化、氧化法、酚化改性^[85]等；接枝共聚化学改性是使用合成单体在木质素磺酸盐分子上进行接枝共聚^[86-88]。这些方法可以在木质素磺酸盐分子中引入亲水或亲油基团，改善其应用性能。木质素磺酸盐分子组成复杂，分子量分布较宽，分子中含有醚键、碳碳双键、苯甲醇羟基、酚羟基、羰基和苯环等，对木质素磺酸盐的反应性能起着重要作用的官能团主要是：酚式羟基、苯甲醇羟基以及羰基等。

木质素的磺化反应是指在一定条件下，磺酸基能够取代苯环或侧链上的氢、羟基、甲氧基等变成木素磺酸盐的反应，也称为磺化木素。磺化木素是一种水溶性很好的阴离子表面活性剂，呈淡黄色或黄褐色。磺化木素因其具有非极性的芳香基团，又具有极性的磺酸基团，这就决定了其具有表面活性的性质。磺酸木质素可以溶于各种不同 pH 值的水溶液中，影音起来很方便，但不溶于乙醇、丙酮和一般的有机溶剂。

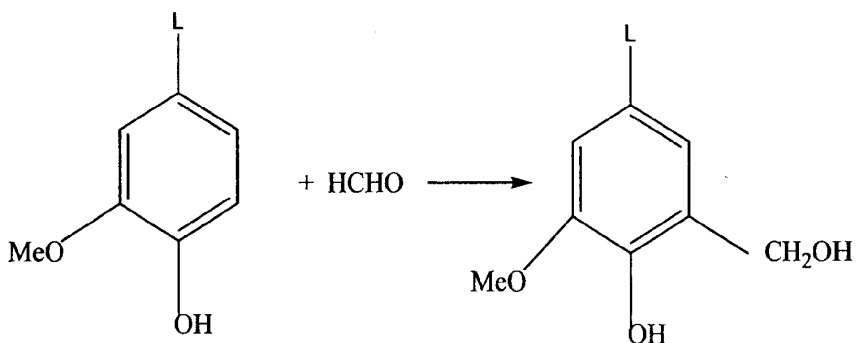
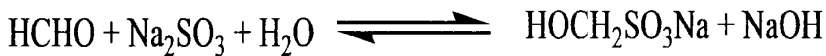
硫酸盐木质素或碱木素的磺化反应在不同的反应条件下，引入磺酸基的位置不同：

(1) 高温磺化是将木质素与亚硫酸钠在高温下反应，可以在木质素苯丙烷侧链上引入磺酸基，制得水溶性好的产品。



(2)在较低温度下,亚硫酸盐和甲醛可以使木质素磺甲基化。木质素的磺甲基化选择性地发生在酚羟基的邻位。磺甲基化分为一步法和两步法:一步法是将木质素与甲醛和亚硫酸钠反应;两步法是将木质素先羟甲基化,在与亚硫酸钠反应。根据文献报道,磺甲基化反应主要发生在苯环上也有少量发生在侧链上。

羟甲基化反应, Peter dilling^[89,90]和 Lin^[91]等人作了大量的研究工作,只要是利用了木质素苯环上酚羟基的邻位碳原子的电子云密度较高,所有其连接连接的氢原子也比较活泼,使得磺酸基很容易通过亚甲基被吸入到木质素苯环上。例如:



根据文献报道,羟甲基木质素的磺化反应在碱性和酸性介质中均可以进行。但由于木质素在酸性溶液中溶解度小,因此目前对木质素磺甲基化研究多在碱性条件下进行。

另外,还有一种磺化是氧化磺化反应,首先用氧化剂(例如 KMnO_4 , H_2O_2 等)进行氧化,将其打断为小分子后再进行磺化,然后再用偶联剂进行偶联,这样就可以得到磺

化度较高的木质素磺酸盐，相对分子量可以控制，分散效果将会更好。

一些文献报道对于木质素类添加剂，磺化度较高的添加剂有利于挥发分较高的煤种所制水煤浆浆体的静态稳定性的提高。木质素磺化改性包括高温磺化、磺甲基化和氧化磺化：林倩、李朝铭^[92]等研究了磺化改性对硫酸盐木质素的减水作用的影响，并研究了分子量和磺化度对磺甲基木质素磺酸盐表面活性的影响，结果表明磺化改性木质素磺酸盐对湿法水泥生料浆有减水作用；石雪峰、吴保国^[93]等研究了磺甲基化硫酸盐木素作为混凝土减水剂的表面活性性能，结果表明将木素磺酸盐磺甲基化能够降低水溶液的表面张力，提高其对水泥的分散作用，分子量和磺化度对磺甲基化木质素磺酸盐的分散作用都有影响；华南理工大学邓国颂、邱学青^[94]等人研究了麦草碱木素的氧化磺化，制备了磺化碱木素减水剂。碱木素改性优化工艺条件为：氧化剂用量 10%，磺化剂用量 26%，催化剂用量 0.8%，过硫酸钠用量 3.2%，总反应时间约 3.5h。通过对改性产物的水泥浆性能的研究表明：改性产物的减水分散性能比改性前有了较大提高。

木质素经磺化和磺甲基化后，具有较好的分散性和表面活性，可降低界面张力有广阔的应用前景。目前，钻井液添加剂、水泥添加剂、堵水调剖剂、三次采油用表面活性剂、原油乳化降粘剂，水煤浆添加剂都可以用工业木质素生产。

1.4 煤炭资源及煤泥利用现状

1.4.1 我国煤炭资源的利用现状

我国是一个能源生产和消费大国，一次性能源消费占化石能源的 80% 以上。就我国目前的能源结构分布来讲，我国是多煤、贫油、少气，这就决定了在相当长的时间内煤炭消耗仍然占据着主导地位。与石油和天然气比较而言，我国煤的储量相对比较丰富，约占世界储量的 11.6%。我国煤炭资源总储量为 5.6 万亿吨，其中已经探明储量为 1 万吨，占世界总量的 11%，成为目前世界上第一产煤大国。

虽然我国煤炭总量占世界总储量的比例还算可观，但是我国煤炭资源人均可采量仅为世界水平的一半，已发现的煤炭资源勘探程度低，精煤储量少，用于规模建设的煤炭资源供给力不足，现有生产矿井后备资源不足。按目前的开采水平，世界煤炭剩余储量可供开采 192 年，而我国仅可供开采 110 年。

在快速开采的进程中，我国煤炭资源利用方面存在一些问题。（1）煤炭资源综合利用率低：目前，我国煤炭资源综合利用率相对较低，尤其对与煤炭共伴生的煤产资源的

综合勘探、开发和利用水平低下。缺乏有效的监管机制和先进的技术支持。(2) 原煤入洗率低: 由于我国一直都是以销售原煤为主, 这种传统的消费习惯使得我国原煤入洗比重相对较低。目前我国原煤入洗率在 24% 一下, 在世界主要产煤国家中是最低的。据调查, 美国的原煤入洗率为 55%、德国 95%、澳大利亚 75%、波兰 50%、俄罗斯 60%、英国 75%、日本 100%。(3) 煤炭开发所带来的生态环境问题依然严峻: 在煤炭开发利用中, 由于不合理的开采, 忽视环境保护、生态恢复和污染治理, 矿区开采往往造成大面积的地表破坏、水土流失、土地沙化, 大量堆积的矸石山、煤炭自燃以及废污水的排放等正在严重破坏着矿区的生态环境。

针对上述煤炭的利用现状, 国家采取了一系列措施提高煤炭的开采利用率, 煤的清洁利用, 多联产技术综合利用, 节能排放, 减少污染, 走可持续发展的绿色通道。

1.4.2 煤泥的利用现状

煤泥泛指煤粉含水形成的半固体物, 是煤炭开采和洗选过程中的一种副产品。根据品种和形成机理的不同, 其性质差别非常大, 可利用性也有较大差别。大致可分为以下几种类型:

(1) 洗煤厂浮选的尾煤 这类煤泥在国外一般被视为一种废弃物, 其性质跟洗选矸石或中煤有相似之处。因煤质不同, 所浮选的煤泥在品质方面也有较大差别, 如淮南的气煤, 浮选工艺的抽出率只有 30%~40%, 这种煤泥灰分比较低, 煤质和洗中煤比较接近; 平顶山的煤是肥美或 1/3 焦, 浮选精煤的抽出率可以达到 70%~80%, 这种煤泥的灰分就比较高, 煤质与洗选矸石接近。根据煤泥回收工艺的不同, 煤泥的物理性质也有较大差别。如用压滤机回收的煤泥, 其颗粒分布比较均匀, 它的粘性、持水性都比较弱, 利于降低水分; 另一种煤泥是经过沉淀池或尾矿场, 根据固体颗粒在水中自然沉降的原理, 实现固液分离产出的煤泥。

(2) 煤水混合物产出的煤泥 如动力洗煤厂的洗选煤泥、煤炭水力输送后产出的煤泥, 这种煤泥的质量在一定程度上比原煤质量都好, 数量少的时候常常掺到成品煤中; 数量多了, 掺进去的只是少数, 可能有大量优质煤泥产出, 因此除要妥善处理外, 还会对煤矿的经济效益产生一定地影响。

(3) 矿井排水夹带的煤泥、矸石山浇水冲刷下来的煤泥 这类煤泥收集起来都属于煤矿的脏杂煤泥, 其特点是数量不多, 质量不稳定, 但一般比浮选尾煤质量好。

如此多的煤泥在 80 年代以前是做为普通百姓的主要生活燃料。为了储存和使用,

一般将煤泥掺和少量的黄土制成煤砖和蜂窝煤。随着社会经济的快速推进，煤炭开采消耗也在不断的推进，这样造成洗选煤泥的数量也在不断增大，久而久之成为一种处理解决的负担。如何将这些煤泥综合加工利用成了许多科技工作者关注的焦点，为此，根据煤泥粒度细，含水分高，灰分通常也较高，将煤泥制成煤泥浆。这样既解决了占用土地、造成污染的难题，又将煤泥资源化利用，节约了能源。

1.5 本课题的研究内容

造纸黑液的处理早在上世纪已经是工业废水处理领域中的难题，随着人们环境意识到提高，对污染物的处置已不仅仅停留在简单的处理上，越来越多的人开始探讨如何将污染物资源化利用。造纸黑液污染严重，但其中所含的化学物质也比较多，对造纸黑液的资源化利用也就成了人们研究的热点问题。

中国现有原煤入选比例约占煤炭总产量的 45%，由此每年产生的煤泥高达 2000 多万吨，煤泥是煤炭洗选加工的副产品，是由微细颗粒煤、粉化矸石和水组成的粘稠物。随着煤炭入选比例的增大和机械化程度的加大，将排放更多的煤泥，如处理不好，不仅影响洗煤厂的正常生产，而且造成严重的环境污染。因此，煤泥的无废排放综合利用问题非常紧迫。

朱瑞^[97]等人用两种造纸黑液稀释后作为添加剂制备水煤浆，得出了水煤浆粘度最小时的稀释倍数，通过吸附量的测定考察了黑液最佳稀释倍数与木质素作为添加剂最佳添加量的关系；然后用木质素和腐植酸混合在一起做添加剂进行了制浆，结果表明，二者按一定的比例关系复合制浆的效果更好，跟单独制浆相比，定粘浓度可以分别提高 1.8 和 0.7 个百分点。

由于造纸黑液中的木质素、腐植酸和半纤维等大分子具有分散剂的功能，可以起到分散、稳定的作用；煤泥做为一种浮选产品，又具有成浆性的特点，因此利用造纸黑液和煤泥制备水煤浆既可以很好的解决洗煤厂煤泥难以处理的问题，又能实现造纸黑液污染物“零排放”的目标。由于煤泥和黑液都含可观的热值且属于废弃物再利用，利用它们制浆可节约能源和降低制浆成本。

但是，为了进一步提高水煤浆的性能，本论文将再选取两种精煤与造纸黑液制备水煤浆，研究其性能并做比较，旨在考查所取黑液的表面活性功能；另外针对于黑液中木质素盐，对其进行磺化改性，提高表面活性的作用，将磺化后的黑液再与煤制备水煤浆，

考查其性能与磺化前制备煤浆的区别。

第二章实验内容及表征方法

2.1 实验原料

造纸黑液分别来自运城稷山县山西鸿昌农贸有限责任公司（1# 黑液）、山西合盛工贸有限公司（2# 黑液）

1# 黑液中以固形物为标准，浓度为 34%，成分分析详见表 2-1。

表 2-1 黑液废水分析

Tab.2 - 1 The results of 1 # ck liquor wastewater analysis

pH	木质素	腐殖酸	半纤维	无机盐
9.9	35 %	20 %	40 %	5 %

2# 黑液中以固形物为标准，浓度 20%，成分分析详见表 2-2。

表 2-2 2 号黑液黑液废水分析

Tab.2 - 2 The results of 2 # black liquor wastewater analysis

pH	木质素	腐殖酸	半纤维	无机盐
10.7	6 %	37 %	49 %	8 %

实验中的煤泥来自太原某选煤厂，水煤浆制备过程中，煤泥中灰分和元素组成对制浆有着很大的影响，见表 2-3。

表 2-3 煤泥工业分析参数 / %

Tab.2 - 3 Analysis parameters of coal slime industry / %

Mad	Aad	Vdaf
1.08	42.31	22.38

表 2-4 煤泥元素分析 / %
Tab. 2-4 Elemental analysis of slime / %

C _{ad}	C _{daf}	H _{ad}	H _{daf}	O _{ad}	O _{daf}	N _{ad}	N _{daf}	S _{1ad}	S _{1daf}
40.12	76.61	2.47	4.88	7.46	14.58	0.79	1.56	1.18	2.25

煤泥粒度分布对煤泥成浆性能影响很大，因此首先对煤泥进行了粒度分析，结果见表 2-5。

表 2-5 煤泥粒度分析
Tab. 2-5 Size analysis of slurry particle

粒度分布 / μm	> 200	154-200	100-154	75-100	45-75	< 45
含 量 /%	0.06	0.28	0.53	1.35	7.4	89.66

另外，四种煤的工业及元素分析见下表 2-6。

表 2-6 煤的工业分析及元素分析 / %
Tab. 2-6 Analysis parameters and elemental analysis of coal / %

煤样	M _{ad}	A _d	S _{t, d}	C _d	H _d	N _d	O _d
临汾煤	1.05	7.07	0.41	79.80	4.83	1.39	6.49
离石煤	0.62	8.75	0.85	81.81	4.37	1.25	2.98
晋阳煤	0.54	9.20	0.90	80.19	4.50	1.27	3.93
太原煤	0.47	13.13	1.00	78.05	3.78	1.21	2.83

2.2 实验仪器及药品

2.2.1 实验仪器

NXS-4C 型水煤浆粘度计	成都仪器厂
SYC 智能超级恒温水槽	巩义市英峪予华仪器厂
粉粹制样机	太原市矿产化验设备厂
JJ-1 增力电动搅拌器	金坛市杰瑞尔电器有限公司
pHS-3C 型精密 pH 计	上海精密科学仪器有限公司
电热恒温水浴锅	北京科伟永兴仪器有限公司
国家统一标准筛	浙江省上虞市钱上金属编制厂
78 — 1 型磁力加热搅拌器	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
DT — IOOA 分析天平	北京光学仪器厂
国家统一标准筛	浙江省上虞市钱上金属编制厂
电子分析天平	德国

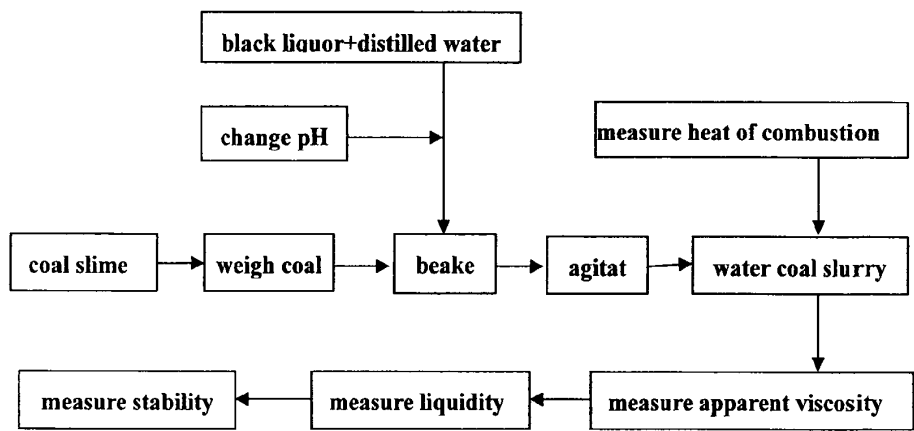
2.2.2 实验药品

亚硫酸氢钠	分析纯	天津化学试剂一厂
HCHO	分析纯	北京化学试剂厂

2.3 实验过程

图 2 - 1 水煤浆的制备和实验流程

Fig.2 - 1 The preparation of the water coal mixture and testing process



2.4 实验方法

按照上述实验流程,将煤泥、精煤经过粉碎制样机粉碎,用所需规格的标准筛筛选煤粉;按一定比例将造纸黑液和煤粉制备成水煤浆,密封静置,考查其性能指标:最大成浆浓度、表观粘度、流动性、稳定性、发热量以及 pH 对煤浆的影响。最后对造纸黑液进行磺化改性,将磺化后的黑液储存,作为制浆备用。综合分析,横向纵向比较,初步探索造纸黑液制备水煤浆添加剂的研究。

2.5 煤泥水煤浆性能评价指标

2.5.1 水煤浆粘度的测定

本论文采用 NXS-4C 型水煤浆粘度计,采用国标 GB/T18856.4 - 2002 中规定的方法来测定水煤浆的表观粘度。在温度为 $20 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中,将适量均匀的水煤浆试样倒入测量容器中,首先静止恒温 5 分钟,然后使剪切速率从 0 升至 200s^{-1} ,在剪切速率为 100s^{-1} 时,每隔 1 分钟记录一次试验数据,共计 5 次,然后将所有数据取平均值即为其的表观粘度。本论文中提到的表观粘度若无特别说明,都是对应于室温 20°C 和 100s^{-1} 的剪切速率。

2.5.2 水煤浆浓度的测定

水煤浆浓度:本论文采用国标 GB/T18856.2 - 2002 中规定的干燥箱干燥法测定水煤浆浓度,具体操作方法如下:

1)取充分搅拌均匀的水煤浆试样($3.0\text{g} \pm 0.2\text{g}$)置于预先干燥并称重(称准至 0.0002g)过的称量瓶(50×30 ,即直径 50mm ,高 30mm)中,迅速加盖,称量(称准至 0.0002g),晃动摊平;

2)打开瓶盖,将称量瓶和瓶盖放入预先鼓风并已加热到 105°C 的干燥箱中,在鼓风的条件下干燥 1h;

3)从干燥箱中取出称量瓶,立即盖上盖,在空气中冷却大约 3min 后放入烦躁器中,冷却至室温(约 20min),称量;

4)根据测量结果计算水煤浆的浓度:

水煤浆的浓度=干燥后剩余固体的质量/干燥前水煤浆样的质量。

以质量百分数表示,按下式计算:

$$C = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

m_1 ——干燥后剩余固体的质量， m_2 ——干燥前水煤浆样的质量

2.5.3 水煤浆流动性的测定

水煤浆流动性的测定，采用目测法：

- A 级 稀流体，流动连续，平滑不间断；
- B 级 稠流体，流动较连续，流体表面不光滑；
- C 级 借助于外力才能较好地流动；
- D 级 泥状不成浆，不能流动；

（再用“+”、“-”号来区分每一个等级里的较好较差者，一般流动性>C 时可用于实际生产）

2.5.4 水煤浆稳定性的测定

水煤浆的稳定性：用静止吸水法和棒插法测定。静止吸水法是指将水煤浆静置于量筒中，过一定时间后，观察量筒上析水量，测量析水量与原水量百分率；落棒试验是将一定质量玻璃棒放入盛有水煤浆的量筒中，观察玻璃棒下落情况，以判断是否有沉淀产生。分四个级别：

- A—浆体保持其初始状态，物性均匀，无吸水，无沉淀，稳定性最好；
- B—浆体有少量的吸水或无沉淀，稳定性一般；
- C—浆体物性均匀，有部分吸水，有少许软沉淀产生，但经搅拌作用后可再生，稳定性较差；
- D—浆体物性很不均匀，且产生部分硬沉淀，经搅动不能恢复，稳定性最差。

第三章 黑液与煤泥的成浆性试验研究

造纸黑液是我国主要环境污染之一,其有机污染负荷量占全部造纸废水污染负荷量的 90% 以上^[98]。如果能将黑液中的有效成分经适当处理作为水煤浆添加剂,则既可降低制取水煤浆的成本,又可为造纸黑液的综合利用开辟一条新的途径。由于造纸黑液中含有大量的木质素、腐植酸和半纤维等有机物质,它们均可以作为表面活性剂,为了减少黑液直接排放到河流湖泊中所带来的污染危害,将利用造纸黑液直接代替水资源,与煤泥配制水煤浆,作为燃料供给锅炉、窑炉以及气化炉燃用。另外,黑液具有高碱性,制成水煤浆燃烧还有助于燃料的燃烧和固硫;与浓度相同的水煤浆相比,黑液中的有机物具有可燃性,还可以增加水煤浆的发热量。

我国现有原煤入选比例大约占煤炭总产量的 45% 左右,这样以来,每年产生的煤泥量高达 2000 多万吨。作为煤炭洗选加工后的副产品—煤泥,是由微细颗粒煤、粉化矸石和水组成的粘稠物^[99]。目前研究煤泥水煤浆的燃烧特性的比较少,闵凡飞等^[100]利用热天平分析研究了煤泥浆的燃烧特性,指出不同浓度的煤泥浆在燃烧特性上有较大差别,浓度为 67% 左右的煤泥浆的燃烧特性较好;张子平等^[101]对煤泥浆也进行燃烧试验的研究,指出煤泥浆在很高的灰分下不仅能够稳定燃烧,而且燃烧效果很好;宋协生等^[102]对煤泥的着火和燃尽特性进行了探讨研究,揭示了各种添加剂、湿度和几何形状等因素对煤泥成浆燃烧利用过程的影响规律。除此之外,武增华等^[103]还研究了催化剂对煤泥燃烧特性的影响,结果证明,添加催化剂后,煤泥着火温度降低,燃尽温度提前,而且燃烧放热量增加。

本章主要研究造纸黑液与煤泥制备水煤浆的成浆性性能,考察了制备黑液煤浆的所需的黑液添加量、不同粒度范围内的煤泥成浆性实验。着重考察 160 目粒度以下的煤泥制备水煤浆的成浆性能以及煤浆的发热量;由于黑液的粘性很大,并对-100 目、-60 目的粒度制备煤浆并考察其成浆性。

3.1 探索制备黑液煤浆的黑液添加比例

将造纸黑液废水与煤泥制备水煤浆,通过确定单一因素原则,探讨造纸黑液废水的添加量。煤泥的大小粒度小于 160 目,质量 130g,搅拌时间 10 分钟,黑液和蒸馏水的

总量不变，为 70ml。

按下列比例配制水煤浆表 3-1：

表 3-1 黑液添加比例

Tab. 3-1 black liquor addition

型 号	1	2	3	4	5	6	7
造纸黑液/ml	4	6	8	10	12	14	16
蒸 馏 水/ml	66	64	62	60	58	56	54

各组水煤浆成浆性结果见表 3 -2：

表 3 -2 不同黑液添加比例下水煤浆的实验结果

Tab. 3-2 Test results of water coal mixture of different black liquor addition

型 号	1	2	3	4	5	6	7
煤浆浓度/%	64.74	64.63	64.48	64.35	64.22	64.10	63.97
煤浆粘度/mPa·s	349	610	654	678	784	902	1015
流 动 性	A+	A	A	A	A-	B	C
稳 定 性/d	5	6	8	10	17	16	14

不同黑液添加量的条件下，制备成水煤浆的性能见表 3 -2，从中可以大致看出随着黑液添加比例的增加，水煤浆的表观粘度呈增大的趋势；稳定性能也呈增大的趋势；流动性趋于稳定状态，表现出良好的流动性能。为了进一步说明问题，现将不同黑液添加量下，煤浆的表观粘度作图 3-1。在黑液的添加量大于 12ml 时，所制备的水煤浆能够达到一定的工业水平，继续随着黑液添加量的增加，所制备出的水煤浆表现出粘稠，不易流动的特点，容易干涸。因此在温度 60 ℃，搅拌时间 10 分钟时，黑液的添加量为 7.2 %（14ml）时，制成的水煤浆在煤浆浓度、表观粘度、流动性和稳定性整体上表现出较好的状态。

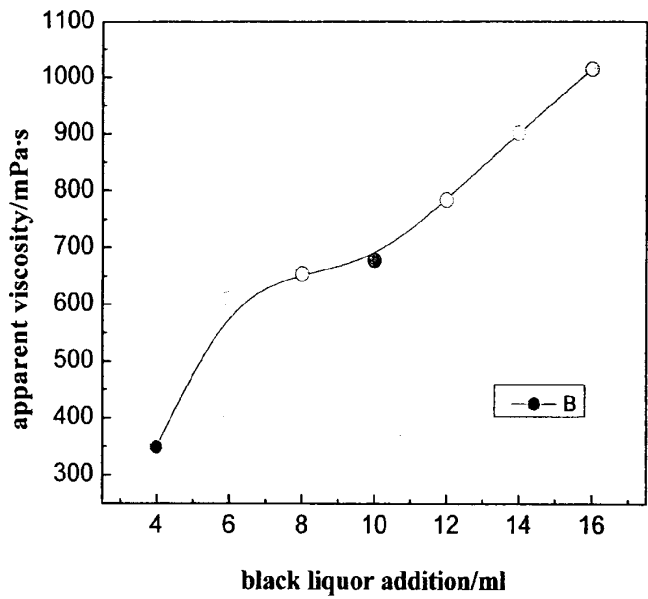


图 3-1 不同黑液添加量对水煤浆表观粘度的影响

Fig. 3-1 apparent viscosity of effect of different black liquor addition on water coal mixture

3.2 -160 目单一粒度煤泥水煤浆成浆性实验

3.2.1 实验部分

煤泥粒度分布对煤泥成浆性能影响很大，由于造纸黑液成分的特殊性，所含的分散剂成分结构复杂，本试验将着重探究颗粒小于 160 目的煤泥与造纸黑液废水混合制备水煤浆的成浆性。实验过程按流程图进行，称量一定量的煤样配以适量的造纸黑液，用 JJ-1 增力电动搅拌器搅拌 10 分钟，测量其表观粘度，并对此浓度下的煤泥浆的稳定性进行考察。

3.2.2 空白对照

在不改变煤泥粒度大小的前提下，不添加造纸黑液，将煤泥和蒸馏水按不同比例直接混合搅拌制备成水煤浆，观察其性能指标。

3.2.3 实验结果

为了探讨煤泥浆的成浆性能，将不同比例的造纸黑液废水添加至煤泥中，干法调制煤泥浆；同时固定黑液添加量，改变煤泥的比例，制备不同浓度的煤浆。实验结果如下表 3-3。

表 3-3 不同样品的实验结果

Tab. 3-3 Test results of different samples

Samples	BLA/%	C/%	apparent viscosity /mPa·s						L	S/d
			10s ⁻¹	20s ⁻¹	40s ⁻¹	60s ⁻¹	80s ⁻¹	100s ⁻¹		
A1	6.0	62.50	1120	835	650	553	494	444	A+	11
A2		64.35	1546	1154	877	695	577	501	A+	13
A3		66.04	2235	1605	1257	1067	887	805	A+	14
A4		67.56	2818	2109	1639	1454	1218	1012	A	14
B1	7.2	62.37	1307	914	690	554	791	430	A+	13
B2		64.22	1937	1468	1139	976	871	789	A	16
B3		65.91	2615	2123	1596	1308	1130	959	A	16
B4		67.44	3200	2397	1853	1577	1264	1011	A	22
C1	8.4	62.28	1573	1219	968	836	746	664	A+	16
C2		64.10	1715	1266	1088	1033	950	903	A	17
C3		65.83	1808	1599	1478	1382	1242	1009	B	19
C4		67.36	3983	3371	2520	1681	1261	1012	B-	25
D1	9.6	62.16	1937	1425	1084	930	803	714	A	15
D2		64.03	2455	1879	1407	1179	1021	906	A-	19
D3		65.71	3042	2265	1728	1504	1240	1024	B-	22
D4		67.25	4761	3244	2290	1696	1281	1024	C	25

BLA-black liquor addition; C-concentration; L-liquidity ;S-stabilit

3.2.4 实验讨论

(1) 最高成浆浓度

水煤浆的浓度，通常地讲，就是指水煤浆中固体煤的含量，一般情况下用煤粉的质量分数来表示。浓度越大时，表明水煤浆中含煤量就越多，则发热量就越高，对燃烧就越有利。但是，在满足了水煤浆浓度的情况下，浓度越大，水煤浆的表观粘度就会迅速增大，对水煤浆的制备、运输、泵送和雾化都很不利。所以，在确定水煤浆的浓度时应当综合考虑煤质、制浆工艺以及燃烧等各个方面。通常情况下，要求水煤浆的浓度要大

于 60%，当然在满足其流动性、稳定性等条件下，水煤浆的浓度越高越好。

在试验中，添加不同比例的造纸黑液和蒸馏水于煤泥中制备煤浆，当造纸黑液添加量为 7.2%，煤浆浓度为 67.44%时，测得煤浆可达到最适宜粘度，且流动性很好。随着煤浆浓度的增大粘度也相应的增大（详见图 3-2），不同添加液（A、B、C、D）下水煤浆浓度与粘度的曲线图。由于煤粒的增多，使得与黑液中大分子相互作用的煤粒也增加，它们之间的静电相互作用增强，粘度也相应随之增大。同时黑液本身的粘性、稳定性很大，静置存放达一年之久不聚沉，因此，它对粘度的增大也有一定的影响。在黑液添加量固定的条件下，不同比例煤泥下的煤浆粘度随其浓度增大而增大。

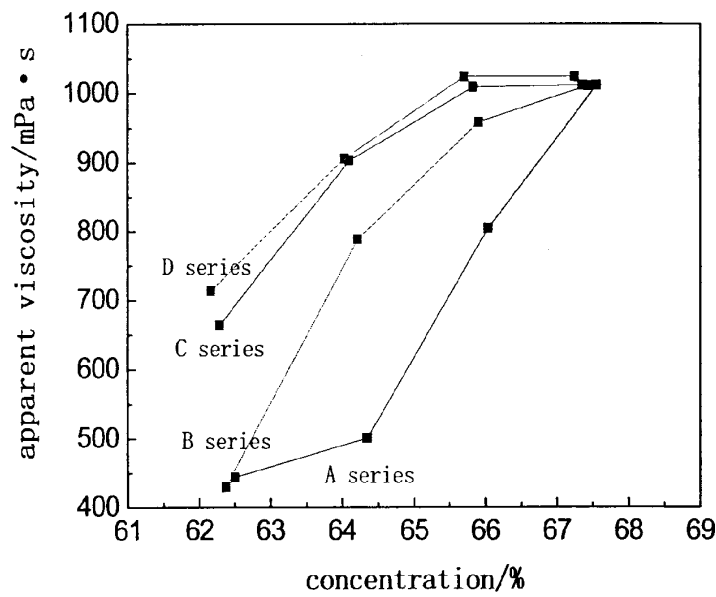


图 3-2 水煤浆浓度与粘度的关系

Fig.3 - 2 The relationship between concentration and apparent viscosity of water coal mixture

(2) 流变性试验

通常情况下，在制备水煤浆时，人们总是希望静态时，有较大粘度，以防止沉淀，保持其良好的稳定性，能够很好的贮存一定的时间；动态时，又有较低粘度，具有良好的流变特性，便于泵送，雾化燃烧，减少对设备的损耗，降低成本。为了研究水煤浆的流变性的变化规律，分别测出不同剪切速率下各个浓度煤浆的的表观粘度，并作图（详见图 3-3），由图可知，煤泥水煤浆随着剪切速率的增加，表观粘度急剧下降，然后趋

于平缓，具有明显的宾汉塑性体特征，具有常规水煤浆所要求的“剪切变稀”的特性。

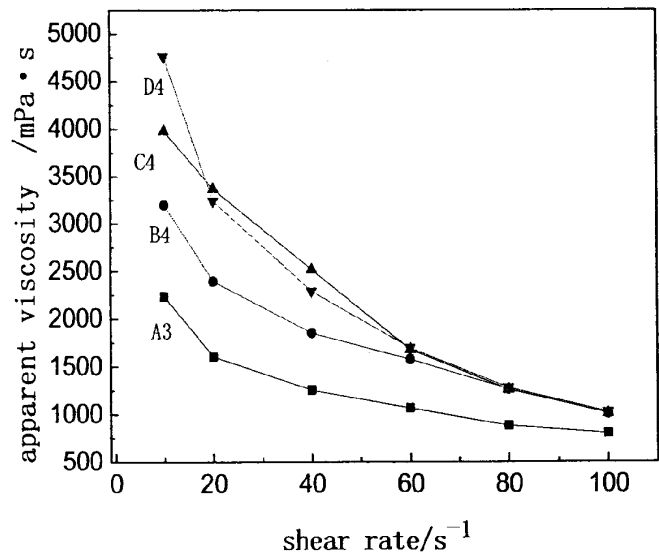


图 3 - 3 剪切速率与表观粘度的关系

Fig.3 - 3 The relationship between shear rate and apparent viscosity of water coal mixture

(3) 稳定性试验

稳定性是水煤浆的又一个重要的参考标准。水煤浆的稳定性直接影响到其贮存、运输、和燃烧。稳定性差时，则水煤浆在容器中上下浓度不均匀的现象明显，极易出现析水、分层现象，严重影响其使用，水煤浆的稳定性要求根据生产厂家的距离及燃烧要求来共同确定。

煤浆稳定性表示颗粒抗沉降的能力。影响煤浆稳定性的因素主要有以下几个方面：煤质、煤粉的粒度及其组成、煤浆的浓度、流变性、温度和添加剂等^[104]。从表 2 - 3 中可以看出不同表观粘度下的稳定性，随着添加黑液比例的增加，煤浆稳定性呈增大趋势，综合其流动性，当造纸黑液添加量为 7.2%，煤泥比例为 67.44% 时，其稳定性可以保持在 20 天以上。

(4) pH 对煤浆成浆性的影响

通过改变添加黑液的 pH 大小，配制水煤浆，测得不同 pH 下的煤泥浆的粘度，从

图 3 - 4 中可以看出黑液 pH 的大小对水煤浆粘度的影响不大。主要取决于黑液成分的复杂性，以及与煤粒之间的作用机理。在稳定性和流动性方面，差异性也不太明显。综合考虑，pH 对静态水煤浆的成浆性影响较小。

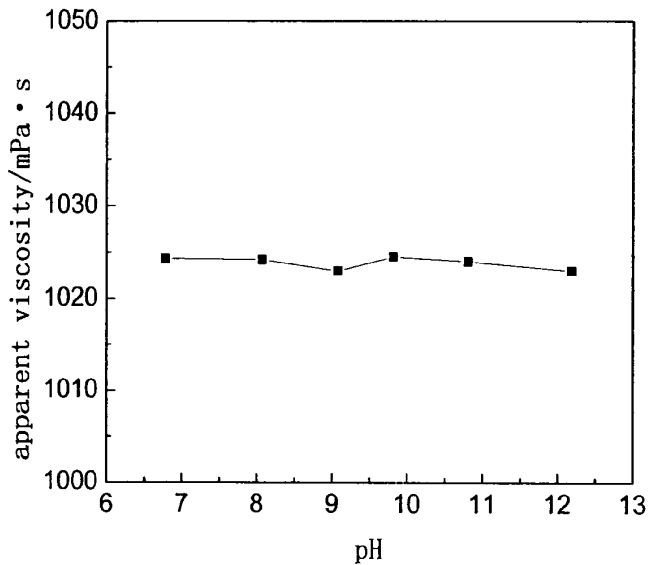


图 3 - 4 pH 与表观粘度的关系

Fig.3 - 4 The relationship between pH and apparent viscosity

(5) 水煤浆的发热量

对于所制备的水煤浆，一般用于发电或锅炉等燃烧，需要较高的发热值。因此，在制取水煤浆时，力求保持原煤的发热值。通过 GB213—87 测定用于制备水煤浆的煤泥的发热量：恒容高位发热量为 19.14MJ/kg，恒容低位发热量为 18.32MJ/kg；所制备的水煤浆的发热量：恒容高位发热量为 21.63MJ/kg，低位发热量为 15MJ/kg。通过比较可以发现，对高位发热量水煤浆的数值升高，对低位发热量它的数值降低，这由于造纸黑液中有可燃性机质，对发热量有一定贡献，即使对于水煤浆，其低位发热量比煤泥的低的也并不多。通过调查，可以发现利用煤泥所制备的水煤浆的发热量，可以满足锅炉发电等工业燃烧的要求。

3. 2. 5 空白对照试验的比较

在不添加造纸黑液的情况下，制备与最高成浆浓度相同的水煤浆，粘度为 479 mPa·s；流动性比添加黑液的水煤浆的流动性要好很多；稳定不好，维持不到一天，形成硬沉淀。远远达不到工业所需的要求。且发热量也比同等条件下添加黑液的水煤浆的

发热量低，恒容高位发热量为 19.09 MJ/kg，低位发热量为 14.11 MJ/kg。综上比较，添加造纸黑液制备的水煤浆的性能都大大优于空白时制备的水煤浆的性能。

3.3 -100 目单一粒度煤泥水煤浆成浆性实验

-100 目的煤泥颗粒 130g，黑液添加量为 12、16、20、25、30、35、40ml，相应地蒸馏水分别为 58、54、50、45、40、35、30ml，按照实验流程制备水煤浆，测得粘度分别为 221、256、354、458、533、785、984 mPa·s。由于煤泥粒度大的原因，开始加入跟-160 目时相同的黑液量（12、16ml）时，所得的粘度分别为 221、256 mPa·s，粘度很小，是因为粒度变大，相同量的黑液所起的表面活性作用无法使大颗粒均匀分散在整个体系中。为了增大煤浆的粘度，我们试图使黑液的比例增大，考察其表观粘度随黑液添加量的关系，见图 3-5。从图上可以看出随着黑液添加量的增大，其表观粘度也随着增大。

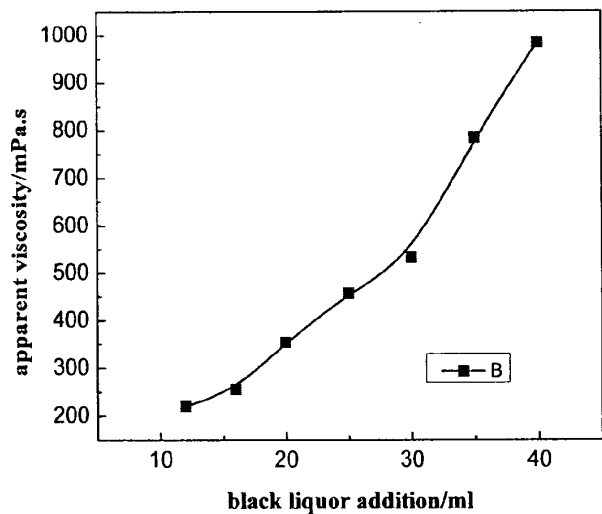


图 3-5 不同黑液添加量对水煤浆表观粘度的影响

Fig. 3-5 apparent viscosity of effect of different black liquor addition on water coal mixture

为了进一步探讨-100 目煤泥浆的成浆性，将不同比例的造纸黑液废水添加至煤泥中，干法调制煤泥浆；同时固定黑液添加量，改变煤泥的比例，制备不同浓度的煤浆。试验结果见下表 3-4。

表 3-4 -100 目煤泥成浆性实验

Tab. -100 goal slime slurry experiment

黑液/ml	蒸馏水/ml	煤泥/g	浓度/%	粘度/mPa•s	流动性	稳定性/d
25	45	130	63.6	458	较稀	3
30	40	130	63.2	716	A	7
35	35	130	62.9	951	A	12
25	45	140	65.3	533	A	6
30	40	140	64.9	895	A -	8
35	35	140	64.6	1025	B	16
25	45	150	67	785	A -	6
30	40	150	66.5	1020	B -	11
35	35	150	66.2	1128	C	7

从表 3-4 数据可以看出，随着黑液量的增加，所含的添加剂的量增大，粘度也随着增大，与理论相符。当配制煤浆浓度为 64.6% 时，制备的水煤浆各项指标都比较好，流动性 B，稳定性可以达到 15 天以上。

3.4 -60 目单一粒度煤泥水煤浆成浆性实验

-60 目的煤粒 150g，添加黑液废水分别为 12、16、18、20、22、24、26、28ml，分别添加蒸馏水为 58、54、52、50、48、46、44、42ml，按照实验流程，制备水煤浆所得粘度分别为：(5) 501、560、782、805、839、1024、1025、1027mPa•s 。从数据上可以看出，当煤粉粒度比较大的时候，添加和煤粒-160 目相同样量的黑液(12、16ml)，所制备的水煤浆粘度很小，从另外一层意义上说，稳定性较差，流动性很好。因此考虑到，粘度小的原因，我们可以继续多添加一些黑液废水的量，使所制备的水煤浆粘度达到一个合理的状态，也就是说所制备水煤浆稳定性好些，但同时也不能使流动性受到影响。从图 3-6 可以清楚地看出粘度随黑液添加量的关系。

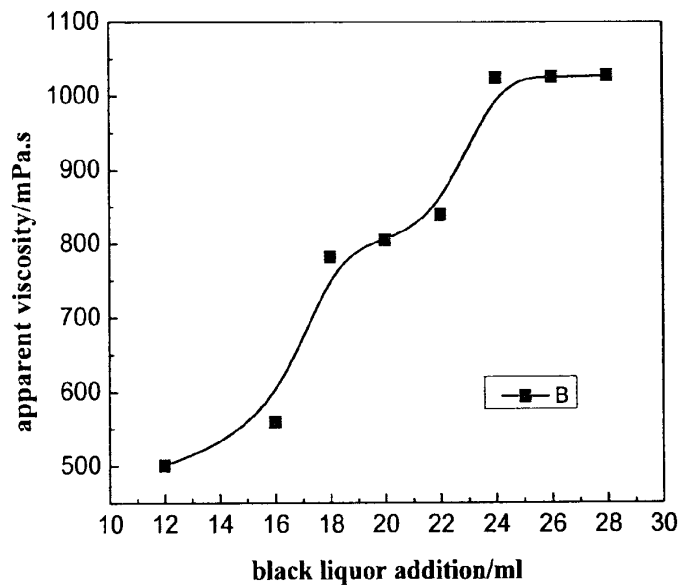


图 3-6 不同黑液添加量对水煤浆表观粘度的影响

Fig. 3-6 apparent viscosity of effect of different black liquor addition on water coal mixture

随着添加黑液量的增加，制备的水煤浆的表观粘度逐渐增加，流动性均能保持良好，稳定性随着添加黑液量增加有所提高，制备的样品均匀，静置密封存放 15 天以上，底部只有些许软沉淀，与初始制备的样品保持良好。

同样，为了进一步探讨-60 目煤泥浆的成浆性，按照上述流程将不同比例的造纸黑液废水添加至煤泥中，干法调制煤泥浆；同时固定黑液添加量，改变煤泥的比例，制备不同浓度的煤浆。实验结果见表 3 - 5。

从表 3 -5 数据中可以看出，随着黑液添加量的增加，粘度也相应的增大。因为煤泥粒度为-60 目，其中的大颗粒很多，因此增大煤浆的浓度，使煤含量增大，其目的是为了使更多的煤粉颗粒与黑液中的添加剂相互作用，形成一个大的网状体系，降低煤粒的沉降，提高煤浆性能。通过实验还可以得到，浓度达到近 70%时，静置存放一周以上，流动性 A-，制备的水煤浆基本保持完好，体系很均匀，流动性也不错。

表 3-5 -60 目煤泥成浆性实验

Tab. -60 目 goal slime slurry experiment

黑液/ml	蒸馏水/ml	煤泥/g	浓度/%	粘度/mPa·s	流动性	稳定性/d
20	50	150	67	781	A	5
20	50	160	68.4	938	A	6
20	50	170	69.7	1025	A -	7
24	46	150	66.7	1024	A -	15
24	46	160	68.1	1024	B	26
24	46	170	69.5	1026	B -	24
26	44	150	66.6	1025	B +	20
26	44	160	68	1026	B -	23
26	44	170	69.4	1028	C	22

3.5 本章小结

（1）首次将煤泥粒度放宽到 160 目以上，增大了煤泥的颗粒粒度，与造纸黑液配制水煤浆，提高了水煤浆的发热量，可以很好地满足工业所需的要求。

（2）在试验中，通过改变造纸黑液的添加量，测定其浆体性能，比较发现，当煤泥添加量为 67.44%，造纸黑液的添加量为 7.2%，再加蒸馏水 25.36%，其浆体的综合性能最好，可使煤浆稳定性可维持 20 天保持良好，具有很好的流动性。在各项性能指标中都比文献^[105]的结果要好很多，浓度提高了 6%左右，稳定性也提高了近 5 天。

（3）改变稀释后的黑液废水的 pH 大小，配制水煤浆，发现其各项性能指标基本没有变化。

（4）将煤泥粒度继续放宽至 100 目以上，当黑液添加量增加为 19%，浓度为 64.6 %时，制备的煤泥浆成浆性较好，流动性 B，稳定性 15 天以上。

（5）将煤泥粒度继续放宽至 60 目以上，当黑液添加量为 9.8%，浓度为 69.7%时，可以制备成水煤浆，流动性 A-，稳定性一周。

第四章 两种造纸黑液与煤泥制备水煤浆的实验对比

4.1 实验原料

造纸黑液分别来自运城稷山县山西鸿昌农贸有限责任公司（1 号黑液）、山西合盛工贸有限公司（2 号黑液）；煤泥同第二章一样。

1 号黑液为山西鸿昌农贸有限责任公司造纸处理的废弃尾液，是经过多段浓缩提炼后的粘稠状黑色液体，未经进一步加工应用，其成分组成见第二章；2 号黑液为山西合盛工贸有限公司经过木质素磺酸钠、木质素磺酸钙、木素、木钙合成加工后的黄黑色液体，木质素含量达部分被提取利用，粘性与 1 号黑液相比有一定程度地降低，其成分组成见第二章（由于晋南主要以麦草制浆，故针对麦草）。

4.2 实验仪器和方法

实验仪器和方法与上一章相同。

4.3 结果与讨论

4.3.1 常温下两种黑液制备水煤浆

由于造纸黑液粘稠不易降解的特性，其所含成分复杂，且大部分有机物均具有分散絮凝的作用，故在常温下，将煤泥粒度筛选至 160 目以下，质量为 130g，不同添加黑液量下制备水煤浆。

表 4-1 1 号黑液煤浆的结果

Tab. 4 - 1 The consequence of the water coal mixture of
1 code black liquor

黑液/ml	蒸馏水/ml	煤泥/g	浓度/%	粘度/mPa·s	流动性	稳定性/d
22	48	130	63.67	331	较稀	3
26	44	130	63.43	562	较稀	4
30	40	130	63.20	750	A +	9
30	40	140	64.90	786	A +	11
30	40	150	66.46	904	B	12
34	36	130	62.97	816	A +	16
34	36	140	64.68	996	B	20
34	36	150	66.24	1182	C	18
38	32	130	62.73	1015	B	22
38	32	140	64.45	1020	B -	20
38	32	150	66.15	1318	C	18
42	28	130	62.51	1114	C -	22

表 4-2 2 号黑液煤浆的结果

Tab. 4 - 2 The consequence of the water coal mixture of 2 code black liquor

黑液/ml	蒸馏水/ml	煤泥/g	浓度/%	粘度/mPa·s	流动性	稳定性 /d
16	54	130	64.18	202	较稀	2
20	50	150	67.20	586	较稀	5
24	46	150	67.01	702	A +	8
28	42	150	66.72	801	A +	11
35	35	130	63.41	445	较稀	4
35	35	140	64.94	668	A +	7
35	35	150	66.61	942	A	12
40	30	130	62.98	753	A +	9
40	30	140	64.70	981	B	11
40	30	150	66.25	1020	B	14
70	0	130	61.55	1031	B	16
70	0	140	63.29	1128	C +	15
70	0	150	64.88	1209	C	12

4.3.2 煤浆粘度随黑液添加量的变化

采用单一变量原则，通过改变黑液添加量以及煤泥质量试图探索出制备水煤浆的最佳配比。由于本实验采用将造纸黑液与煤泥直接配制水煤浆，不添加任何添加剂，因此在稀释黑液煤浆时要尽量控制稀释倍数，要保障黑液中木质素、腐植酸及其木质素磺酸钠等起分散剂、稳定剂作用的物质达到一定的含量。

从图 4 - 1 可以看出在确定煤泥添加量的前提下，水煤浆的表现粘度随着造纸黑液

的添加量增加而增大。黑液量的增加可以提高煤浆中起添加剂作用的木质素、腐植酸等大分子的含量，添加剂分子通过疏水基团与煤泥粉粒的稠环芳烃间的分子作用力，定向吸附在煤颗粒表面上，使煤泥粉粒可以更均匀稳定地分散在整个体系中间，添加剂含量越多，整个体系中分子间作用力的就越强，水煤浆的表观粘度就越大；同时黑液自身粘性作用和相对水分的减少，对水煤浆表观粘度的增大也有影响。

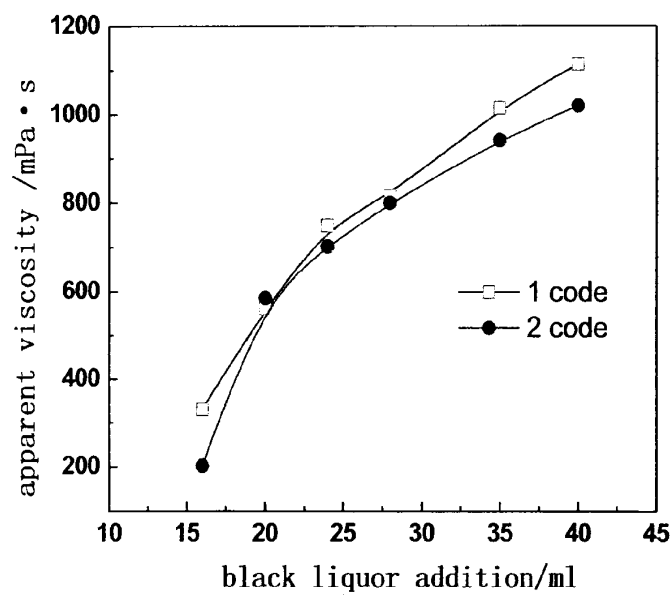


图 4-1 黑液添加量与粘度的关系

Fig. 4-1 The relationship between black liquor addition and apparent viscosity

4.3.3 两种黑液煤浆浓度的比较

图 4-2 为在固定造纸黑液(1 号黑液)添加量的条件下，分别为 30ml、34ml、38ml 时，煤浆的表观粘度随浓度变化的曲线，从图中可以看到随着煤浆浓度的增大其表观粘度呈增大的趋势。每种条件下所能达到的浓度大致相同，表观粘度却有较大差别，这是由于添加黑液量的多少不同而引起的。

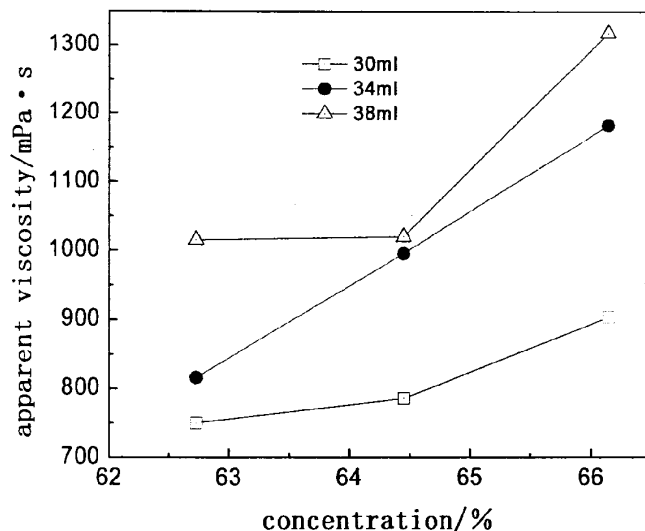


图 4-2 1 号水煤浆浓度与粘度的关系

Fig. 4 - 2 The relationship between concentration and apparent viscosity of 1 code water coal mixture

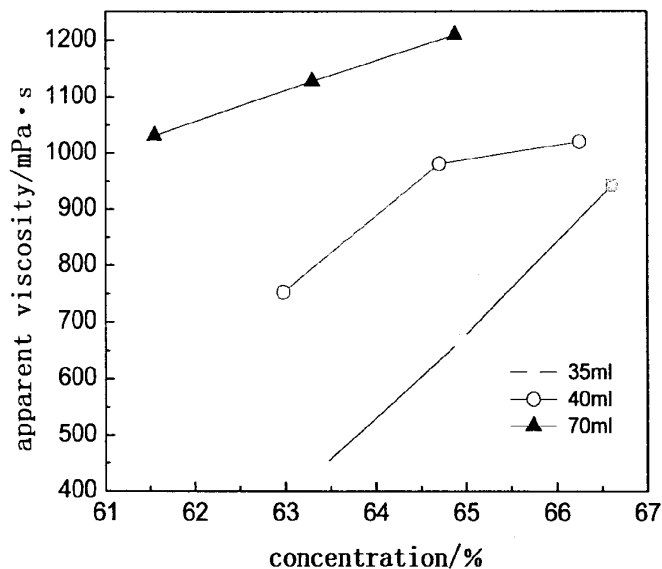


图 4-3 2 号水煤浆浓度与粘度的关系

Fig. 4 - 3 The relationship between concentration and apparent viscosity of 2 code water coal mixture

图 4-3 为在固定造纸黑液(2 号黑液)添加量的条件下, 分别为 35ml、40ml、70ml

时，煤浆的表观粘度随浓度变化的曲线，从图中也可以看到随着煤浆浓度的增大其表观粘度呈增大的趋势。2 号黑液相同条件下煤浆所达到的最大浓度稍有差别，表观粘度也有所差异。

从上述分析可以得到这两种黑液与煤泥制备水煤浆，表观粘度均随其浓度的增大呈增大的变化趋势。由于两种黑液成分有所区别，故变化曲线也有所差异，各个条件下煤浆所能达到的最大浓度也不同。1 号黑液煤浆的最大成浆浓度为 66.46%；2 号黑液煤浆的最大成浆浓度为 66.6%，两种黑液煤浆的最大浓度相差较小。

4.3.4 两种黑液煤浆流变性的比较

水煤浆具有类似于石油的流动性。水煤浆的流变性主要是研究浆体的流动性和变形性，也就是剪切速率与剪切应力之间的关系，或者剪切速率与表观粘度之间的关系。水煤浆的流变特性对水煤浆的储存、管道输送、雾化燃烧等工艺流程有着重要的作用，同时浆体流动规律的基础数据也是输送管道设计和运行参数选择的重要依据。

对于水煤浆的制备，总是希望在静态时具有较大粘度，以防止沉淀，保持均相；动态时，具有较低粘度，这样可以便于泵送，雾化燃烧。本论文测定了水煤浆在不同剪切速率的表观粘度，根据表观粘度与剪切速率的关系确定流体类型。如图 4-4、4-5 是两种不同黑液下煤浆的表观粘度与剪切速率的变化曲线。

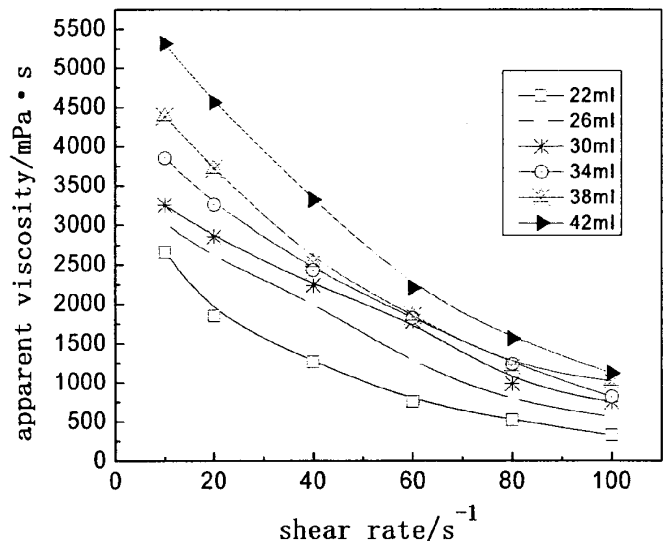


图 4-4 1#黑液煤浆剪切速率与表观粘度的关系

Fig.4-4 The relationship between shear rate and apparent viscosity of water coal mixture in 1# black

liquor coal mixture

图 4 - 4 是在煤泥质量为 130g 的条件下, 1#添加黑液量分别为: 22、26、30、34、38、42ml 时, 黑液煤浆的表观粘度随剪切速率的变化趋势。从图中可以看出每种条件下的水煤浆, 随着剪切速率的增大, 其表观粘度随之降低, 均表现出一定的屈服假塑性。由图可知, 22ml、26ml、30ml 黑液时制备成的浆体的流变性相似, 水煤浆的粘度均随剪切速率的增大而降低, 但降低的幅度比较平缓。而 34ml、38、42ml 时制备的煤浆, 粘度降低的幅度随着剪切速率的增大而增大, 表现出更优越的流变性。

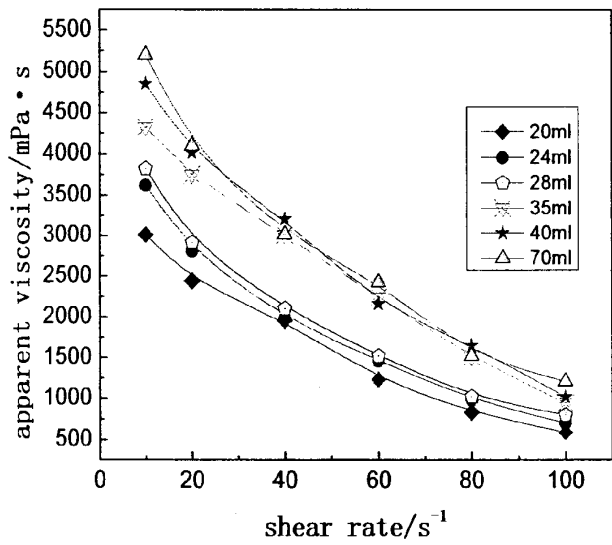


图 4 - 5 2#黑液煤浆剪切速率与表观粘度的关系

Fig.4 - 5 The relationship between shear rate and apparent viscosity of water coal mixture in 2# black

liquor coal mixture

图 4 - 5 是在煤泥质量为 150g 条件下, 2#黑液添加量分别为: 20、24、28、35、40、70ml 时制备的黑液煤浆, 其表观粘度随剪切速率的变化趋势。跟 1#黑液煤浆相似, 随着剪切速率的增大, 煤浆的表观粘度随之降低, 同样均表现出一定的屈服假塑性。与 1#黑液煤浆不同的是, 2#黑液煤浆其粘度降低的幅度随着剪切速率的增大而增大, 总体上表现出比 1#黑液有更好的流变性。

4.3.5 两种黑液煤浆稳定性的比较

对于水煤浆而言, 不仅要有高的浓度和良好的流变特性, 稳定性也是衡量其性能是否优越的重要因素。在煤浆储藏, 管道输送和燃烧方面, 稳定性往往比浓度和流变性更

重要^[105]。水煤浆的稳定性是指颗粒抗沉降，保持物性均匀的能力。影响水煤浆稳定性的因素主要有煤质、煤粉的粒度分布、煤浆的浓度、流变性、温度和添加剂等。

从表 3 - 4 可以看出当造纸黑液添加量适量时，随着煤浆浓度的增大，其中煤粉的含量增多，黑液中类添加剂的大分子物质与煤粉粒充分的接触，使煤粉均匀的分布在黑液体系中，间隙不断减小，添加剂与煤粉之间的相互作用增大，同时产生的静电斥力和空间位阻效应越大，煤颗粒就越容易分散在黑液体系内，稳定性就越强；当黑液添加量到一定程度时，随着煤浆浓度的增大，由于煤浆中水分含量减少，随着煤粉含量的增加，二者相互作用加强，而水分不足，导致水煤浆的流变性减弱甚至难以流动，造成煤浆结块，稳定性减小。

表 4 - 3 两种黑液水煤浆的稳定性
Tab. 4-3 The stability of two kinds of black liquor coal mixture

1#黑液添 加量/ml	煤浆浓度/ %	稳定性 /d	2#黑液添 加量/ml	煤浆浓 度/%	稳定性/d
30	63.20	9	35	63.41	4
	64.90	11		64.94	7
	66.46	12		66.61	12
34	62.97	16	40	62.98	9
	64.68	20		64.7	11
	66.24	18		66.25	14
38	62.73	22	70	61.55	16
	64.45	20		63.29	15
	66.15	18		64.88	12

4.4 本章小结

本章利用两种造纸黑液与煤泥制备水煤浆的实验研究，通过比较两种黑液下煤泥的成浆性能，得出以下结论：

（1）两种造纸黑液都能与煤泥制成很好的水煤浆，都能达到工业需求的目的。1#黑液在常温下可制得水煤浆浓度最高为 66.5%，流动性为 B，稳定性在 15 天以上；2#黑液在常温下可制得水煤浆最高浓度为 67%，流动性为 A，稳定性在一周以上。

(2) 两种黑液在制浆方面有所区别, 这是因为黑液成分的不同所致。1#黑液粘稠, 有机成分复杂且浓度高, 2#黑液较稀, 有机成分含量较少, 这样就使得煤浆成浆方面有所差异。1#黑液煤浆比 2#黑液煤浆的稳定性高, 而 2#黑液煤浆在最高浓度方面比 1#黑液煤浆稍微高些。

(3) 2#黑液可以和 160 目以下煤泥粉粒直接制备成浓度为 62% 左右的水煤浆, 且流动性和稳定性较好。

第五章 不同煤种与造纸黑液制备水煤浆的成浆性实验

前面两章研究了造纸黑液与煤泥制备水煤浆的成浆性,通过一系列的实验对比,可以得到黑液具有很好的表面活性作用,与煤泥混合制备成水煤浆符合工业化的标准,从而验证了我们起初的设想,达到以废治废,绿色环保,资源化综合利用的要求。

为了对造纸黑液的表面活性功能进行深入的探讨,现将取一些原煤(不同煤种)与造纸黑液制备水煤浆,对其成浆性进行考核,观察其成浆性能。

5.1 实验部分

实验采用第三章所用的造纸黑液,选取四种原煤^[106-109](临汾煤、离石煤、晋阳煤、太原煤)为原料,见第二章表 2-6,粒度 <160 目,称取一定量的煤粉与黑液制备成不同浓度的水煤浆,考核其成浆性能。

四种煤内在水分含量都很低,灰分含量也较小,氧含量相对于神府煤偏低,属于易成浆煤。一般来说:内在水分高、灰分低、煤中氧含量高、亲水官能团多,这样不易制成高性能的煤浆。因此,这四种煤均可以制得含量较高的水煤浆。

5.2 结果与讨论

5.2.1 实验结果

按照实验流程,将四种原煤与造纸黑液制备水煤浆的结果见表 5-1。

当将原煤与蒸馏水直接混合配制水煤浆时,不能形成水煤浆,水被煤粉直接吸收,形成湿润的泥团结块状,不能形成水煤浆的流动形态。当添加适量造纸黑液后,当黑液量比例为 3% 时,开始能形成煤浆,逐渐形成浆体状态;随着黑液的比例增大,当黑液量比例为 6%, 12% 时,流动性会呈现到一个较好的状态;但是从整体上看,当黑液量比例 12% 时,煤浆的成浆性更好点,因为开始所添加的黑液量比较少,其中的添加剂成分也较少,不足以使煤粉均匀地分布在煤浆体系中,故成浆性稍欠佳,随着黑液量的继续加大,成浆性能会变到最佳,此时添加的黑液量最合适,能使煤粉充分的分散到整个

体系中；但是继续增大黑液量的比例，其成浆性又稍差，是因为过量的黑液其本身的粘性影响了煤浆的成浆性能，使煤浆的粘度增大，流动性减弱，在工业上给操作带来困难。

表 5-1 原煤与黑液的成浆性实验结果

Tab. 5-1 Test results of coal and black liquor slurry

煤样	黑液添加比例/%	浓度/%	粘度/mPa·s	流动性	稳定性/d
临汾煤	0	65	—	—	—
离石煤			—	—	—
晋阳煤			—	—	—
太原煤			—	—	—
临汾煤	3	64.8	1026	C	3
离石煤			1020	C	5
晋阳煤			1024	C	5
太原煤			1022	C	5
临汾煤	6	64.4	830	A -	6
离石煤			826	A -	6
晋阳煤			789	A	8
太原煤			751	A	8
临汾煤	12	63.8	924	B	7
离石煤			925	B	7
晋阳煤			891	B+	9
太原煤			840	A -	7
临汾煤	18	63.3	1170	C	8
离石煤			1024	B -	9
晋阳煤			1025	B -	11
太原煤			1020	B	15

5. 2. 2 原煤成浆最大浓度与粘度的关系

跟煤泥相比，原煤灰分含量较低，从理论上讲，其在成浆性上不如煤泥成浆性好。从表 5-1 中可以看出当黑液添加比例为 12% 时，从总体上考虑，水煤浆成浆性较好。为

了提高水煤浆的浓度，在固定黑液比例的前提下适当增加煤粉的含量，使其浓度增大，提高煤浆的发热量。当浓度分别提高到 65.5%、66.5%、67.5%，即增大一个百分点，考察其表观粘度随浓度的变化情况。从图 5-1 的曲线上可以看出，随着水煤浆浓度的增大，其表观粘度也随着增大。这是因为煤粉含量的增多，增加了煤粉和黑液的接触面积，加大了煤粉相互之间及煤粉和黑液中的添加剂之间的相互作用，使整个体系形成一个网状的固液相，从而使煤浆的表观粘度增大。

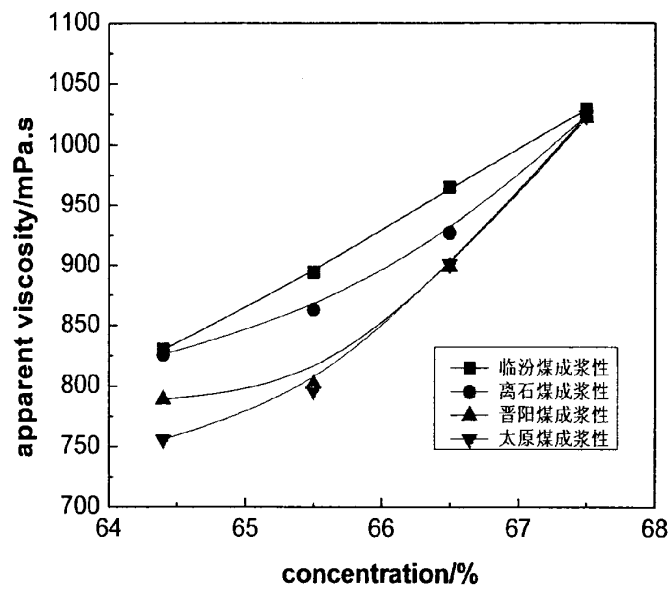


图 5 -1 水煤浆浓度与粘度的关系

Fig.5 - 1 The relationship between concentration and apparent viscosity of water coal mixture

5. 2. 3 原煤煤浆的流动性

水煤浆的特性使它与石油具有相似的流动性。对于原煤制备成的水煤浆，其流变性主要研究浆体的流动性和变形性，也就是所谓的剪切速率与剪切应力之间的关系，或者是剪切速率与表观粘度的关系。水煤浆的流变特性直接影响到储存、管道运输、雾化及燃烧等工艺过程，实验室通过实验做出浆体流动规律的基础数据可以为输送管道设计和运行参数提供重要的依据。

对于原煤制备的水煤浆，我们同样希望其静态时有很大的粘度，防止其沉降、沉淀；动态时又具有的较低的粘度，目的是为了便于泵送，雾化燃烧^[110]。本章测定了水煤浆不同剪切速率下的表观粘度，根据剪切速率与表观粘度的关系来确定流体类型。如图 5 -2

所示，四种原煤制备水煤浆在同一黑液量添加条件下，浓度也相同，随着剪切速率的增大，表观粘度随着降低，均表现出一定的屈服假塑性。

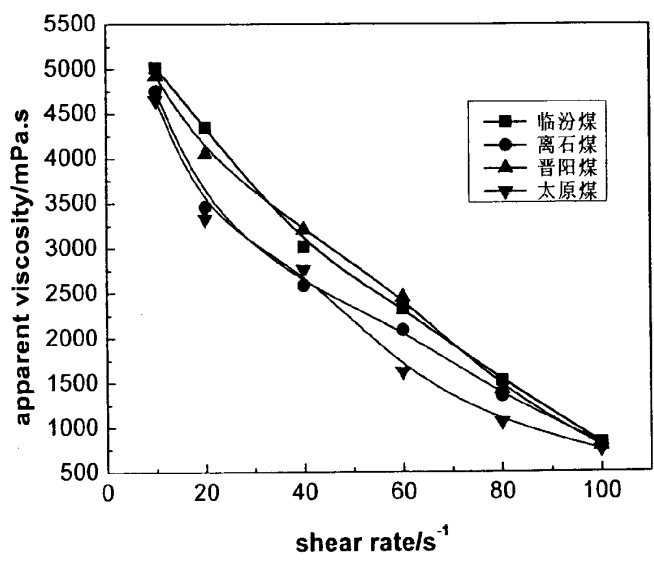


图 5-2 剪切速率与表观粘度的关系

Fig.5-2 The relationship between shear rate and apparent viscosity of water coal mixture

5.2.4 原煤煤浆的稳定性

对于水煤浆而言，不仅要求要有高的浓度和良好的流变特性，还要求有很好的稳定性，这对于煤浆贮存、管道运输和燃烧，甚至后者比前者更重要。水煤浆的稳定性是指煤颗粒抗沉降，保持其浆体物性均匀的能力。从表 5-1 中，我们可以看出四种原煤的煤浆的稳定性为：当黑液添加量为 3% 时，水煤浆的稳定性期限保持在 3~5 天；当黑液添加量为 6% 时，水煤浆的稳定性期限维持在 1 周以上；当黑液添加量为 12% 时，水煤浆的稳定性期限也是维持在一周以上；当黑液添加量为 18% 时，水煤浆的稳定性期限可以达到 15 天左右，但是其流动性稍差。综合考虑煤浆的成浆性能，原煤与造纸黑液制备煤浆其稳定性基本可以保持一周以上，可以达到就近工厂的需求。

5.2.5 pH 对原煤煤浆的影响

改变造纸黑液的 pH 值，将改变后的黑液与原煤制备水煤浆，通过一系列的实验测量，发现改变黑液的 pH 大小对其制备水煤浆影响不是很大，几乎可以忽略不计。这可能是因为造纸黑液的成分复杂，而且粘性很大，pH 的改变对黑液中的表面活性剂（主要成分木质素）没有太大的破坏作用，因此当与煤粉配制成煤浆时，其表观粘度与改变

pH 前没有太大的区别，见图 5-3。

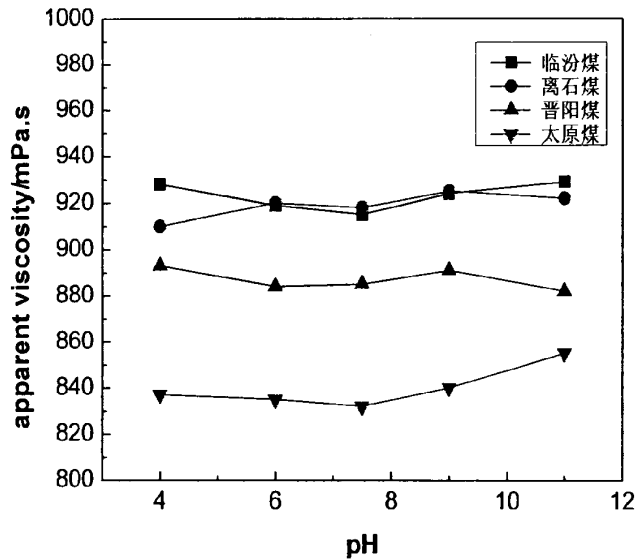


图 5 - 3 pH 与表观粘度的关系

Fig.5 - 3 The relationship between pH and apparent viscosity

5.3 本章小结

(1) 本章采用原煤与黑液制备水煤浆，原煤粒度同样筛选至小于 160 目，改变黑液的稀释倍数，与原煤制备水煤浆，实验研究发现，造纸黑液与原煤也可以制成性能良好的煤浆，这对于制备水煤浆所需的添加剂节约了很大的成本。

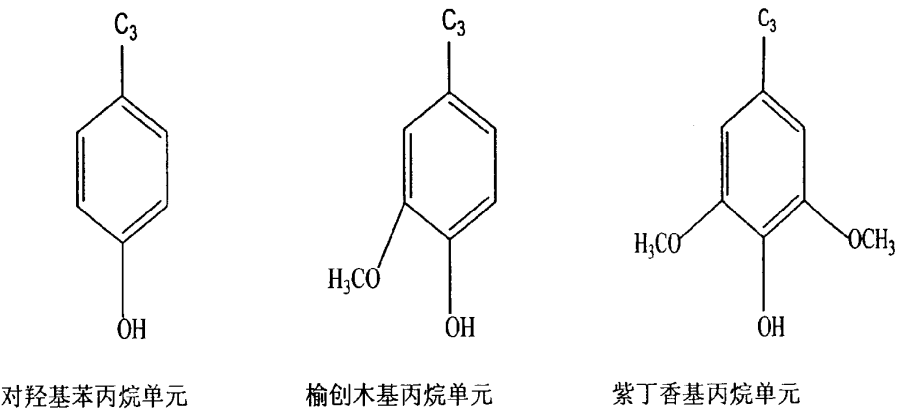
(2) 通过一系列实验的比较发现，造纸黑液中的添加剂对煤粉的成浆性具有很好的分散作用，且当黑液添加比例为 12% 时，其浆体的综合性能达到最佳状态，成浆浓度达到近 64%，具有屈服假塑性，稳定性可达 10 天左右。

(3) 改变稀释后的造纸黑液的 pH 大小，与原煤制备水煤浆，发现 pH 的改变对其成浆性没有太大的影响。

第六章 改性后的造纸黑液制备水煤浆的研究

上几章我们讨论了将造纸黑液直接与煤样配制成水煤浆，研究其性质，初步得到了一些结论。为了进一步改善水煤浆的性能，我们将对造纸黑液进行改性处理，再将改性后的造纸废水与煤样混配成水煤浆，研究其性能。

黑液中木质素的含量一般为黑液中固型物含量的 20%~30%，并且大部分是以碱木质素盐的形式存在的。木质素是一种无定形的三维网状结构，结构复杂多变。通常认为木质素主要由三种不同类型的苯基丙烷单体通过脱氢聚合而成的，如下：



在木质素结构单元的苯环和侧链上都连接着很多不同的基团（即含有很多官能团），分别为甲氧基、酚羟基、醇羟基、羰基等各种官能团，也可以是氢、碳、烷基、或芳香基。其中羟基在木质素中含量较多，分别以醇羟基和酚羟基两种形式存在。

一般黑液中有效碱含量约为 1.14%，碱木质素因其属于盐能够完全溶于黑液中，呈亲水胶体，因而不发生沉淀，碱木质素胶体具有带电的核和溶剂化外壳，构成亲水基团。由于碱木质素亲水基团的存在，因此黑液具有一定的表面活性功能，但由于碱木质素亲水胶体基团易被破坏，所以黑液的表面活性不太稳定，为了提高黑液生产水煤浆性能的质量，建议在碱木质素中引入磺酸基阴离子表面活性基团进行改性，其次将改性的黑液再作为添加剂的成分制备成水煤浆。利用黑液制取水煤浆添加剂的反应原理主要是在木质素分子中的烯醇基引入磺酸基^[11]。

6.1 实验试剂与仪器

6.1.1 实验原料

黑液来自稷山县山西鸿昌农贸有限责任公司,密度为 1.19, pH 为 8.51, 固含量为 34%, 木质素含量为 35%。

所用煤样为: 煤泥和原煤, 其工业分析和元素分析见第二章。

6.1.2 实验试剂仪器

亚硫酸氢钠	分析纯	天津化学试剂一厂
HCHO	分析纯	北京化学试剂厂
NDJ-型旋转粘度计		上海精密科学仪器有限公司
78 — 1 型磁力加热搅拌器		江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
PHSJ — 4A 型实验室 PH 计		上海精密科学仪器有限公司
DT — IOOA 分析天平		北京光学仪器厂

6.2 实验原理

由于造纸黑液中木质素具有三维网状结构, 在制浆过程中, 其外围大部分活性点已经被磺化, 因此使用亚硫酸钠再度磺化, 改变亚硫酸钠的用量, 对其磺化产物的性能影响不大。而对于木质素进行氧化处理, 可破坏木质素三维结构的部分结构, 从而使更多的活性点暴露出来。这样, 在对木质素氧化降解产物进行磺化可有效地降低磺化反应温度, 提高磺化效率, 提高磺化产物的溶解性和螯合能力。根据这一原理本研究设计了木质素磺酸盐预氧化磺化工艺。

6.3 实验方法

计量下量取 100ml 造纸黑液加入到反应釜 (250ml) 中, 加入用 50~60ml 的去离子水稀释定量的对甲苯磺酸试剂, 将其加入到反应釜中, 同时再加入定量的 HCHO 试剂, 开始搅拌, 同时开始加热, 待指示温度与设定温度相差 10~15℃时。采用当达到高设定温度, 恒温数小时, 到设定时间时, 停止加热与搅拌, 让反应釜自然冷却到室温, 打开反应釜, 取出反应液, 并装入到容量瓶中保存, 以备制水煤浆之用。

为了考察磺甲基化反应的温度变化情况，将反应过程中的温度记录下来，作图 6 -1 和图 6 -2 如下。

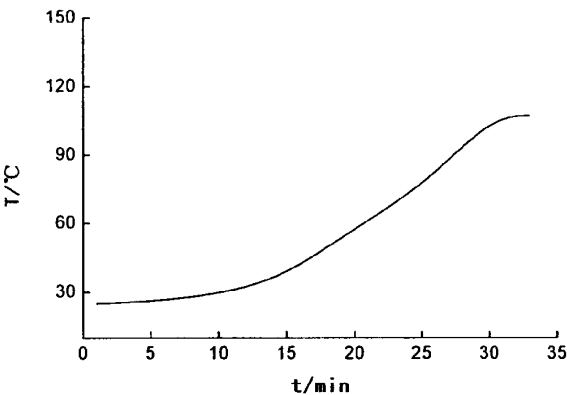


图 6-1 升温曲线

Fig.6 - 1 Heating-up curve

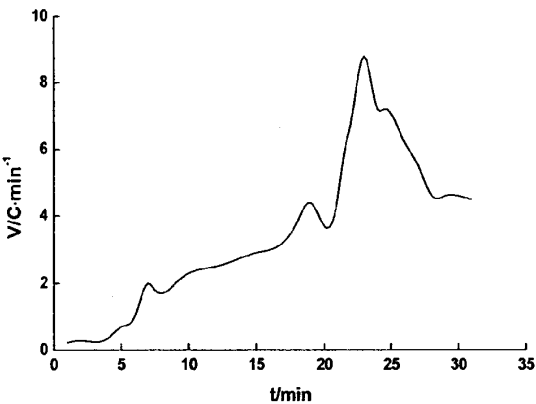


图 6-2 升温速度曲线

Fig.6 - 1 Heating-up rate curve

从图 6-1、图 6-2 可以看出，升温曲线平缓光滑，升温速度曲线是曲折多变。磺甲基化反应的升温速度曲线在开始的 20~25min 有一个明显的峰值，但在其它时间升温速

度比较均匀。结合两张图可以看出，磺甲基化的反应温度范围主要集中在 75~100℃。

6.4 添加剂性能测定

为了能够更好地说明改性后黑液制取的添加剂的性能优劣，选用了煤泥，还有另外四种精煤做为煤样，将改性后的造纸黑液与煤样制备水煤浆，煤样的粒度与改性前一致，为-160 目，按照实验流程制备水煤浆，考察其性能，进行了表观粘度、流动性和稳定性的比较。

6.4.1 磺化时间对黑液改性的影响

为了研究磺化时间对黑液改性的影响，我们将磺化的温度设定在 90℃，其他条件不变，改变磺化时间，测量改性后的黑液与煤泥的成浆性能随磺化时间的变化情况，见表 6-1。

表 6-1 磺化时间与黑液改性的关系

Tab. 6-1 The relationship of sulfonated time and modified black liquor

磺化时 间 / min	改性黑 液量 / %	浓度 / %	粘度 / mPa · s	流动 性	稳定性 / d
HY20	7.2	67.44	1003	A	20
HY30	7.2	67.44	976	A+	23
HY40	7.2	67.44	922	A+	25
HY50	7.2	67.44	989	A	22
HY60	7.2	67.44	1026	A -	21

注：HY 20 为黑液反应 20 分钟；HY30 为黑液反应 30 分钟；HY 40 为黑液反应 40 分钟；HY 为黑液反应 50 分钟；HY 为黑液反应 60 分钟。

从表 6-1 中可以看出，在改性黑液量添加相同的条件下，保持煤浆浓度也相同，考查不同磺化时间对水煤浆性能的影响。随着磺化时间的不断增大，煤浆的表观粘度呈现一定的变化趋势，先减小后增大，但是幅度都不是很大，见图 6-3，可以看出反应时间为 30~40min 时，制取的水煤浆粘度较低，流动性较好；流动性在整体上也有少许改善，比磺化前有一定的改善；稳定性方面，改性后制备的煤浆比磺化前稳定性提高 3~5 天。

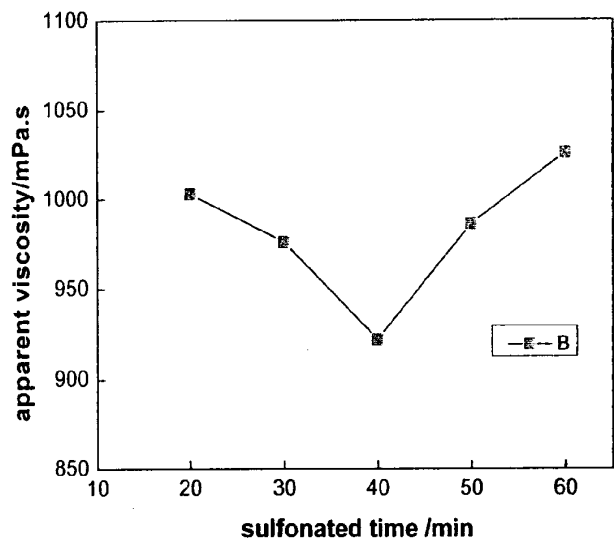


图 6-3 磺化时间对制浆粘度的关系

Fig.6 - 3The relationship of sulfonated tim and apparent viscosity of slurry

6. 4. 2 改性黑液与原煤制浆的成浆性研究

为了进一步研究磺化改性黑液的优劣性，我们选择磺化性能较好的 HY40 黑液作为添加剂，对四种原煤进行制备煤浆，考查其性能的优劣，见表 6-2。

表 6-2、表 6-3 分别为改性后黑液和改性前黑液与原煤制备水煤浆的成浆实验。从表中可以看到改性后的黑液在与原煤制备水煤浆的成浆上比改性前有一定的提高，粘度上整体都有不同程度上的提高，流动性和稳定性也都有所改善。说明改性后黑液中木质素磺酸盐的活性更强，能够更充分地起到分散稳定的作用，为提高水煤浆的成浆性性能提高了一条良好的解决途径，更大程度地在不影响煤浆其他性能的前提下，提高煤浆的浓度，从而使煤浆的发热量增大，有助于工业的燃烧应用。

表 6-2 改性黑液与原煤的成浆性实验

Tab. 6-2 The experiment of slurry on modified black liquor and coal

煤种	改性黑液量 / %	浓度 / %	粘度 / mPa · s	流动性	稳定性 / d
临汾煤	12	63.8	902	B +	9
离石煤	12	63.8	907	B	8
晋阳煤	12	63.8	837	A -	12
太原煤	12	63.8	786	A	11

表 6-3 改性前黑液与原煤的成浆性实验

Tab. 6-3 The experiment of slurry on unmodified black liquor and coal

煤种	改性黑液量 / %	浓度 / %	粘度 / mPa · s	流动性	稳定性 / d
临汾煤	12	63.8	924	B	7
离石煤	12	63.8	925	B	7
晋阳煤	12	63.8	891	B +	9
太原煤	12	63.8	840	A -	7

6. 4. 3 改性黑液煤浆的最大浓度

由于改性后的黑液对煤浆的成浆性有很大的提高，同样的黑液添加量和浓度下，改性后的黑液煤浆在粘度上有所降低，即提高了煤浆的流动性，也使煤浆的物相更加均匀稳定。因此为了提高煤浆的燃烧效率，我们可以尝试地提高改性黑液的浓度，考查其成浆性能，见表 6-4。

表 6-4 改性后不同样品的实验结果

Tab.6-4 Test results of modified different samples

煤种	改性黑液量 / %	浓度 / %	粘度 / mPa · s	流动性	稳定性 / d
煤泥	7.2	67.4	922	A +	25
		68.8	981	A	22
		70.1	1026	B	16
		71.3	1124	C	12
		63.8	902	B +	9
临汾煤	12	65.2	964	B	11
		66.7	1020	B -	11
		68.1	1158	C	8
		63.8	907	B	8
		65.2	934	B	12
离石煤	12	66.7	1001	B -	13
		68.1	1106	C +	11
		63.8	837	A -	12
		65.2	886	A -	12
		66.7	997	B	15
晋阳煤	12	68.1	1029	B -	12
		63.8	786	A	11
		65.2	864	A	10
		66.7	973	B	13
		68.1	1020	B -	11

表 6-4 中可以看出，当黑液添加量为 12%时，在原来煤浆浓度的基础上逐渐提高煤浆的浓度，无论是煤泥煤浆，还是原煤煤浆，随着浓度的增大，其煤浆的表观粘度也随之增大，见图 6-4、图 6-4。并且随着煤浆浓度增大的同时，其流动性、稳定性也能保持良好的状态，有的还有所提高。综上所述，在不影响煤浆工业化需求的基础上，改性后的黑液制备的水煤浆比改性前在浓度上能够提高 2 个百分点。

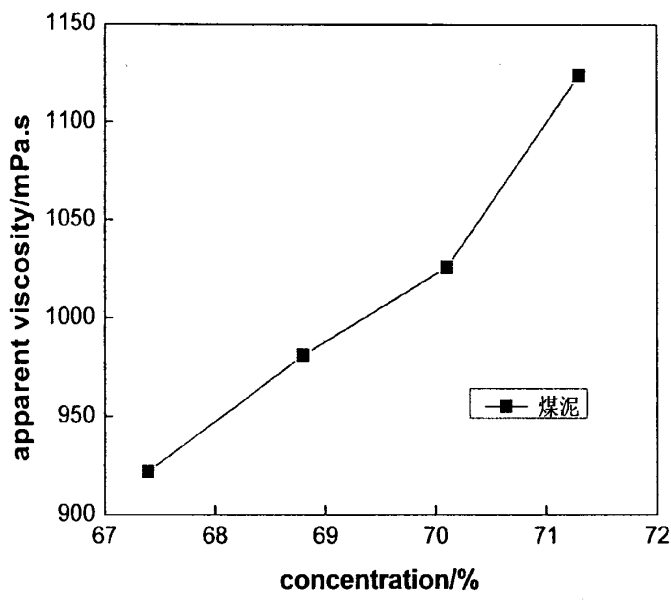


图 6 - 4 改性黑液煤泥浆浓度与粘度的关系

Fig.6 - 4The relationship between concentration and apparent viscosity of coal slime slurry

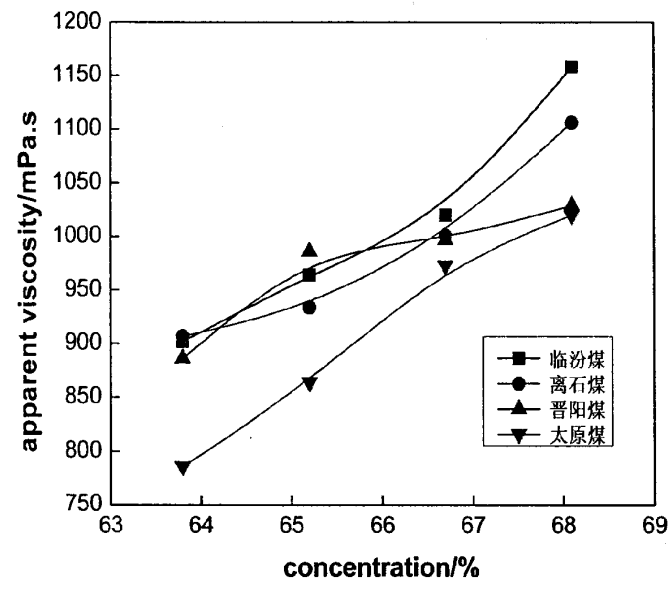


图 6 - 5 改性黑液原煤浆浓度与粘度的关系

Fig.6 - 5The relationship between concentration and apparent viscosity of coal slurry

6.5 本章小结

(1) 通过化学方法, 对黑液中的碱木素进行磺化改性, 磺化温度主要集中在 75~100℃; 磺化时间为 30~40min 时, 能够制取性能良好的煤浆。将磺化后的造纸黑液与煤泥和原煤制备水煤浆, 考察其性能, 发现比改性前具有更好的表面活性作用。

(2) 改性后的造纸黑液与煤泥和本论文中的四种原煤制备水煤浆时, 在不影响其流动性和稳定性的条件下, 可以使煤浆的浓度提高 2%~3% 左右。

(3) 改性后的煤泥浆浓度可达到 70%, 流动性为 A -, 稳定性保持在 20 天左右; 临汾煤的煤浆浓度可达到 65.2%, 流动性为 B, 稳定性保持在 10 天以上; 离石煤的煤浆浓度可达 66.7%, 流动性为 B -, 稳定性保持在两周左右; 晋阳煤的煤浆浓度看达 66.7%, 流动性为 B, 稳定性可保持在 15 天左右; 太原煤的煤浆浓度可以达到 66.7%, 流动性为 B, 稳定性也可保持在两周左右 13。

第七章 全篇论文总结和后期工作展望

7.1 结论

本文利用造纸厂排放的黑液与煤泥以及原煤制备水煤浆，并且将黑液进行改性之后再与煤泥和原煤制备水煤浆，研究其成浆性能。选取了来自山西运城稷山县造纸厂的两黑液废水与煤泥制备水煤浆，通过对黑液不同的稀释倍数，探索出跟煤泥制成煤浆的规律，旨在解决造纸厂排放黑液污染的危害，同时寻求资源化综合利用的道路。为了进一步研究黑液中表面活性剂的性能，将黑液与原煤制备成水煤浆，研究其性能，进一步考察黑液的分散稳定的作用。最后，为了使黑液中的表面活性剂具有更好的表面活性作用，对黑液进行磺化改性，将改性的黑液与煤泥与原煤进行制浆，考察其性能，比较改性前后黑液对制备水煤浆的影响。得出以下结论：

1、本实验所用两种黑液的固形物含量不同，1 # 黑液（山西鸿昌农贸有限责任公司）偏高，固形物含量达到 34%，比文献上的数据提高接近 2 倍；2 # 黑液（山西合盛工贸有限公司）为 20%，比文献值略有提高。其余成分与常见黑液的组成成分相同，只是含量有所差别，见第二章。

2、首先选用 1 # 黑液与煤泥制备水煤浆，由于所选黑液的固形物含量高，而且粘性大，因此在选择煤泥与原煤粒度时，尝试着将粒度放大，再与黑液制浆。将煤泥筛选至小于 160 目时，通过改变黑液的稀释倍数，考察其与煤泥的成浆性能，当造纸黑液的添加量为 7.2%，制备成的水煤浆浓度达 67.44%；制成的水煤浆其综合性能最好，能够使煤浆稳定保存 20 天，不改变其基本性能，同时 pH 的改变对煤浆的成浆性没有大的影响。在各项性能指标中都比文献上利用煤泥和造纸黑液制备水煤浆的结果要好很多，浓度提高了 6% 左右，稳定性也提高了近 5 天。将煤泥粒度继续放大到小于 100 目和小于 60 目，通过减小黑液的稀释倍数，也能够与煤泥制成煤浆，可保持一定的期限。

3、采用两种黑液在同等条件下与煤泥制备水煤浆，考察其成浆性能，。通过实验发现，两种黑液在与煤泥制备水煤浆方面，均可以制成良好的煤浆；但是由于两种黑液的

成分的含量有所差别,粘性大小不一,导致所成煤浆在浓度和其他性能方面有所差别,但从总体上看,1#黑液煤浆的成浆性能优于2#黑液煤浆的成浆性能。

4、为了进一步研究黑液的表面活性作用,选用了山西的四种原煤与黑液制备水煤浆,结果发现,黑液与原煤也可以制备出性能良好的煤浆。当黑液添加比例为12%时,与原煤制成的煤浆的性能达到最佳状态,成浆浓度达到近64%,具有屈服假塑性,稳定性可维持在10天左右。

5、黑液中起分散作用的主要成分是碱木素,为了进一步研究其分散功能,改进黑液的表面活性作用,对黑液进行磺化改性,使黑液中的碱木素的侧链或苯环上引入磺酸基,增加其分散作用。将改性后的黑液与原煤和煤泥再进行制备煤浆,考察其性能,发现同等条件下,改性后煤浆的性能比改性前有所提高,在不影响其它性能的前提下,可以使原煤和煤泥制成的水煤浆浓度提高2%~3%左右。

6、通过本论文的研究表明,黑液可以作为制备水煤浆的添加剂组分,不仅节约了购买添加剂的成本,而且减少了黑液排放的污染。

7.2 后期工作展望

经过了长达两年多的时间,本论文得到了以上结论和探索性的结果,但由于工作时间的限制,本课题仍有如下几个问题需要进一步的研究和探讨:

1、不同粒度的级配

由于所选用黑液的特殊性,本论文主要将煤粒度筛选至-160目,研究其成浆性能;应该将煤的粒度筛选至更多的范围,再进行大小颗粒之间的配比,以达到颗粒之间更好的堆积效率,使制成的水煤浆稳定性、流动性更好,而且提供煤浆的浓度,增大煤浆燃烧效率,为锅炉燃烧和发电提供最大的发热量。

2、制浆工艺

不同的煤种以及不同配方的黑液在制备水煤浆时选用的制浆工艺不同。选用不同的制浆方法对制成的煤浆的性能有着很大的影响,了解不同的制浆工艺,针对制备水煤浆的原料,选取与其相适应的工艺进行制浆,并对其工艺进行适当改进,能够增大煤浆的成浆性能。

3、配煤

可以选择优质煤与劣质煤的复配,高灰分煤泥与低灰分精煤的复配,在提高煤浆成

浆性的同时，增大其发热量，提高煤的燃烧效率。

4、雾化燃烧及脱硫

对所制备的水煤浆进行锅炉雾化燃烧，研究其喷雾效果和发热量二者的关系，将煤浆的燃烧效率发挥最大；同时，在燃烧设备上安装脱硫设备，对煤浆燃烧之后进行脱硫技术研究。

参考文献

- [1]马敬昆, 蒋庆哲, 宋昭峥等.我国石油替代燃料发展研究[J].现代化工, 2010,30 (6): 6-11.
- [2]岑可法等.水煤浆燃烧、流动、传热和气化的理论与应用技术[M].浙江: 浙江大学出版社, 1994.
- [3]王金玲, 高惠民.水煤浆技术研究现状[J].煤炭加工与综合利用, 2005, (3): 28-32.
- [4]朱书全, 詹隆.中国煤的成浆性研究[J].煤炭学报, 1998,23 (2): 198-201.
- [5]傅丛, 李英华. 水煤浆发热量测定方法的研究[J].洁净煤技术,2002,8(1): 18-23.
- [6]赵庆波, 单葆国.世界能源需求现状及展望[J].中国能源, 2002, 2.: 34-36.
- [7]王革华. 能源与可持续发展[M].北京: 化学工业出版社, 2005, 102-104.
- [8] http://www.86ne.com/Energy/200807/Energy_150807.html
- [9]何琬, 孙晓蕾, 李建平.中国原油进口贸易波动研究[J].国际经济合作, 2009, 9: 28-31.
- [10]李丹.能源问题: 煤炭、石油与天然气[J].中国科技财富, 2005, 8: 40-45.
- [11]BOYLU F,DNER H,ATESOK G. Effect of coal particle size distribution volume fraction and rank on the rheology of coal water slurries[J].Fuel Process technecol,2004,85(4):241 - 250.
- [12]朱书全.煤的性质对其成浆性影响的研究综述[J].煤炭加工与综合利用, 1996, (2): 5 - 8.
- [13]KAJIR,MURANAKA Y,OTSUKA K,etal.Water absorption by coals Effects of porestructure and surface oxygen[J]. Fuel,1986,65(2):288 - 291.
- [15]尉迟唯, 李保庆, 李文等. 煤的岩相显微组分对水煤浆性质的影响[J].染料化学学报, 2003,31 (5) :415 - 419.
- [16]邹立壮, 朱书全, 王晓玲等.不同水煤浆分散剂与煤之间的相互作用规律研究: XI 分散剂改性煤粒的界面性质及其对 CWS 性质的影响[J].燃料化学学报, 2006,34 (2): 160 - 165.
- [17]ATESOK G, BOYLU F, SRKEC IA A, DNCER H. The effect of coal properties on the

viscosity of coal - water slurries[J].Fuel, 2002,819(14):1855 - 1858.

[18]YU CHI Wei, LI Bao - qing, LI Wen,etal.Effect of coal characteristics on the prpperties of coal water slurry[J].Coal preparation,2005,25(4):239 - 249.

[19]谢亚雄, 李保庆, 孙成功等.煤中矿物质对水煤浆性质的影响[J].洁净煤技术, 1996,2 (1): 40 - 43.

[20]尉迟唯, 李保庆, 李文等.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.

[21]贺峰, 李保庆.微细干粉级配制取低阶煤和褐煤高浓度水煤浆技术[J].化工进展, 2010,29:374-377.

[22]尉迟唯, 李保庆, 李凡等.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.

[23]王淋, 曾凡.煤中灰分对水煤浆性能的影响[J].煤炭加工与综合利用, 1998, (3): 18-21.

[24]高志芳, 朱书全, 吴晓华.褐煤提质改性对水煤浆特性的影响[J].煤炭科学技术, 2010,38 (9): 112-116.

[25]王敬, 王红林, 刘亚菲.煤的特性对水煤浆性质的影响[J].河南科技, 2011, (7): 49.

[26]Ahmet Gürses, Metin Açıkyıldız, Çetin Doğan et al. An investigation on various parameters on viscosities of coal-water mixture prepared with Erzurum-Aşkale lignite coal[J]. Fuel Processing Technology,2006,87:821-827.

[27]CRAW FORD R J, MANW ARNG D E.The influence of surfactant adsorption on the surface characterization of Australian coals[J].Fuel,2001,80(3):313 - 320.

[28]曾凡, 黄仁和.分散剂在煤表面吸附膜厚度的研究[J].中国矿业大学学报, 1995,24 (2): 20-24.

[29]尉迟唯, 李保庆, 李文等.煤孔结构特性对水煤浆性质的影响分析[J].燃料化学学报, 2006,34 (1): 5-9.

[30]杜彦学, 戴爱军, 谢欣馨.水煤浆粒度测试技术研究[J].煤化工, 2010, (3): 33-35.

[31]张省现, 夏德宏, 吴祥宇.水煤浆粒度分布的分形学研究[J].热科学与技术, 2004,3 (4): 348-352.

[32]吉文欣, 王丽琼.改善粒度级配/提供宁东水煤浆的研究[J].化学工程师, 2010,(11): 57-59.

- [33]高志芳, 朱书全, 黄波等.粒度分布对提质褐煤水煤浆性能影响的影响[J].选煤技术, 2009, (1):1-6.
- [34]F.Boylu, H.Dinçer, G. Atesok. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal-water slurries[J]. Fuel Processing Technology,2004,85:241-250.
- [35] Son S Y, Kihm K D.Effect of Coal Particle Size on Coal-water Slurry(CWS) Atomization, Atomization and Sprays[J].Journal of the International Institutons for Liquid Atomization and Spray Systems,1998,8(5):504-518.
- [36]李沙, 焦红光, 王慧香.原生煤粉和磨制煤粉的物性差异[J].煤炭转化, 2010,33 (4): 14-17.
- [37]周俊虎, 李艳昌, 程军等.精细水煤浆的颗粒分形特征对燃烧特性的影响规律[J].化工学报, 2007,58 (7): 1805-1809.
- [38]叶向荣, 刘定平, 陈其中等.粒度级配对混煤水煤浆浓度与年度的影响[J].煤炭转化, 2008,31 (2): 28-38.
- [39]曹晓哲, 赵卫东, 刘建忠等.煤泥水煤浆燃烧特性的热重研究[J].煤炭学报, 2009,34 (10): 1394-1399.
- [40]王凤寅, 张荣曾, 徐志强等.造纸黑液水煤浆制备及燃烧技术研究[J].中国造纸,2005,24(10): 23-27.
- [41]段清兵, 何国峰, 王国房等.低阶煤制备高浓度气化水煤浆新技术[J].煤质技术, 2009, (5): 41-43.
- [42]董平, 吕玉庭, 陈俊涛.超细煤水煤浆流变特性的研究[J].选煤技术, 2004, (4): 45-50.
- [43]Satish Chandra Shukla,Somanath Kukade,Sanjib Kumar Mandal,etal.Coal-oil-water multiphase fuel: Rheological behavior and prediction of optimum particle size[J].Fuel,2008,87:3428-3432.
- [44]Cheng Jun,Zhou Junhu,Li Yanchang,etal.Effects of pore fractal structures of ultrafine coal water slurries on rheological behaviors and combustion dynamics[J].Fuel,2008,87:2620-2627.
- [45]Raffi M.Turian, Jamel F.Attal, Dong-Jin Sung,etal.Properties and rheology of coal-water mixtures using different coals[J].Fuel,2002,81:2019-2033.
- [46]G. Atesok,F.Boylu,A.A.Sirkeci,etal.The effect of coal properties on the viscosity of coal-water slurries[J].Fuel,2002,81:1855-1858.
- [47]Mishra S K, Senapai P K, Panda D. Rheological Behavior of Coal-water Slurry[J] .

Energy Sources, 2002, 24(9): 162-166.

[48]赵世永, 张晋陶. 粒度对比对神府煤水煤浆稳定性的影响[J].煤炭工程, 2006, (12): 88-89.

[49]周斌兴, 张裕中, 叶申柱等. 剪切强化技术在水煤浆分散细化中的实验研究[J].煤炭转化, 2008, 31 (4): 75-77.

[50]赵世永, 张晋陶. 粒度对比对神府煤水煤浆稳定性的影响[J].煤炭工程, 2006 (12): 88-90.

[51]王利珍, 杨祥生, 陈荣荣等. 水煤浆稳定性影响因素的研究进展[J].煤化工, 2007, (6): 55-59.

[52]Hwang Cheol-Hong, Lee Seungro, Kim Jong-Hyun, et al. An experimental study on flame stability and pollutant emission in a cyclone jet hybrid combustor[J]. Applied Energy, 2008, (16): 1-8.

[53]Li Peng-wei, Yang Dong-jie, Lou Hong-ming, et al. Study on the stability of coal water slurry using dispersion-stability analyzer[J]. J Fuel Chem Technol, 2008, 36(5): 524-529.

[54]蔡红伟. 水煤浆技术的应用现状与发展趋势[J]. 梅山科技, 2003, (3): 21-24.

[55]郝祯娟, 付晓恒, 张晓波. 水煤浆干法制浆工艺发展现状[J]. 煤炭加工与综合利用, 2010, (2): 41-44.

[56]王睿坤, 刘建忠, 胡亚轩. 水煤浆掺混湿污泥堆浆体成浆特性的影响[J]. 煤炭学报, 2010, 35: 199-204.

[57]余学海, 刘建忠, 赵卫东等. 一种优化煤成浆特性的方法[J]. 热力发电, 2009, 38 (4): 14-17.

[58]詹隆, 贾传凯, 杜丽伟等. 水煤浆制浆工艺与专用设备的新发展[J]. 煤炭加工与综合利用, 2011, (5): 43-46.

[59]Kosuke Aiuchi, Ryo Moriyama, Shohei Takeda, et al. A pre-heating vaporization technology of coal-water-slurry for the gasification progress[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88: 325-331.

[60]丘治平. A/O 工艺在造纸废水处理中的应用[J]. 广州化工, 2010, 38 (6): 181-185.

[61]于淼, 梁娜, 宋志文. 制浆造纸废水的处理机回用[J]. 西南给排水, 2009, 31 (1): 34-37.

[62]兰泽全, 马汉鹏. 造纸黑液治理利用技术现状[J]. 工业水处理, 2008, 28 (7): 9-13.

- [63]曾育才, 张学先, 刘小玲.造纸黑液木质素及其综合利用[J].广东化工, 2005, (10): 11-15.
- [64]冷东梅.造纸黑液木质素资源化处理[J].化学工程与设备, 2009 (12): 164-167.
- [65]张果, 李翔, 田玉平等.麦草造纸黑液中木质素的提取及结构分析[J].化学研究, 2009,20 (3): 51-53.
- [66]陈琳, 范峰, 凌凤香等.造纸黑液纯化木素的结构及热性质表征[J].当代化工, 2008,37 (4): 282-288.
- [67]张林浩, 梁日忠, 宋金涛.碱法造纸黑液资源化的工业共生模式研究[J].造纸科学与技术, 2011,30 (5): 91-96.
- [68]秦毅红, 王云燕, 舒余德.造纸黑液酸析法回收木质素.环境污染与防治, 1999, (4): 5-7.
- [69]谢娟, 王新强.聚硅酸铝铁絮凝剂处理造纸黑液研究[J].工业用水与废水, 2005, (36): 24-26.
- [70]苏朋娟, 孙根行.聚合氯化铝亚铁混凝剂的制备及在造纸废水中的应用[J].环境与综合利用, 2010,29 (11): 59-61.
- [71]孙群, 张宏伟.造纸黑液加压磺甲基化制备水煤浆添加剂的研究[J].淮南职业技术学院学报, 2003, 3 (6): 60-62.
- [72]朱瑞, 刘现民, 晏飞.造纸黑液制水煤浆添加剂的性能研究[J].河南化工, 2007,24 (3): 19-21.
- [73]何秀院.利用煤泥和制浆造纸黑液废水制备经济环保型水煤浆[J].化工进展, 2010,29:428-430.
- [74]徐志强, 王凤寅, 崇立芹等.用碱性造纸黑液制备水煤浆的研究[J].中国煤炭, 2005, 31 (5): 49-51.
- [75]朱瑞, 黄定国, 吴玉敏.新型黑液水煤浆的热重分析[J].煤炭科学技术,2007, 35(7): 95-96.
- [76]王凤寅, 张荣曾, 徐志强等.造纸黑液水煤浆制备及燃烧技术研究[J].中国造纸, 2005,24 (10): 23-27.
- [77]胡文利, 王玥, 邱学青等.改性木质素磺酸钠对水煤浆成浆性的影响[J].煤炭科学技术, 2009, 12,37 (12): 107-112.

- [78]敖先权,周素华,曾祥钦.木质素表面活性剂在水煤浆制备中的应用[J].煤炭转化,2004,27(3):45-48.
- [79]Zhou Mingsong,Qiu Xueqing,Yang Dongjie,etal.High-performance dispersant of coal-water slurry synthesized from wheat straw alkali lignin[J].Fuel Processing Technology,2007,88:375-382.
- [80]Marek Pawlik.Polymeric dispersants for coal-water slurries[J].Colloids and Surfaces A: Physicochem,2006,266:82-90.
- [81]Shin Yu-Jen,Shen Yun-Hwei.Preparation of coal slurry with organic solvents[J].Chemosphere,2007,68:389-393.
- [82]F. Boylu,G. Atesok, H. Dinçer.The effect of carboxymethyl cellulose (CMC) on the stability of coal-water slurries[J].Fuel,2005,84:315-319.
- [83]H. Dinçer,F. Boylu,A.A. Sirkeci,etal.The effect of chemicals on the viscosity and stability of coal water slurries[J].Int. J. Miner. Process,2003,70:41-51.
- [84]G.Atesok,H.Dincer,M.Ozer,etal.The effects of dispersants (PSS-NSF) used in coal-water slurries on the grindability of different structures[J].Fuel,2005,84:801-808.
- [85]赵斌元,胡克鳌,吴人洁.木质素磺酸钠的酚化改性初步研究[J].高分子材料科学与工程,2000,16(1):158-161.
- [86]李淑琴,朱书全,李凤起.木钠接枝丙烯酸添加剂在水煤浆制备中的应用[J].煤炭加工与综合利用,2001,2:24-25.
- [87]李凤起,张琦,刘香兰.木质素磺酸钠与丙烯酸接枝共聚[J].青岛科技大学学报,2003,24(1):16-18.
- [88]尉小明,刘喜林,柴成秋.造纸废液接枝改性处理及应用.精细石油化工进展,2001,2(9):7-11.
- [88]丁永杰,李永昕.阴离子型添加剂的分子结构特征对水煤浆浆体性质的影响[J].燃料化学学报,2005,33(6):661-665.
- [89]Dilling,Peter.Low electrolyte sodium lignosulfonates.US:4590262,1986.
- [90]Dilling,Peter.Process for preparing lignosulfonates.US:4521336,1985.
- [91]Lin,Stephen Y.Method for polymerization of lignosulfonates.US:4332589,1982.
- [92]林倩,李朝铭,陈文瑾,等.磺化木素的见水作用[J].贵州环保科技,1998,4(3):28-31.

- [93]石雪峰, 吴保国, 王凤君.磺甲基化硫酸盐木质素的表面活性研究[J].化学工程师, 2001,2: 20-21.
- [94]邓国颂, 邱学青, 欧阳新平.麦草碱木素磺化工艺及其性能研究[J].中国造纸, 2005,24 (12): 29-32.
- [95] 袁善录, 戴爱军.配煤对灰熔点和煤成浆性能的影响[J].煤炭转化, 2008, 31 (1): 30-32.
- [96]赵鸣, 刘炯天. 煤泥水煤浆的制备和应用[J].能源环境保护,2003,17(3): 54-56.
- [97]朱瑞, 黄定国, 吴玉敏. 新型黑液水煤浆的热重分析[J].煤炭科学技术,2007, 35(7): 95-96.
- [98]范丽娟.水煤浆添加剂的研究进展[J].日用化学工业, 2002, 32 (1): 46-48.
- [99]阎世春.煤泥处置[M].北京: 煤炭工业出版社, 2001.
- [100]闵凡飞, 张明旭, 范肖南等.选煤厂煤泥浆燃料燃烧特性的研究[J].煤炭学报, 2004, 29 (2): 216-221.
- [101]张子平, 付晓恒, 王祖讷.浮选尾煤深度加工水煤浆制备和燃烧试验研究[J].选煤技术, 1999, (1): 14-16.
- [102]宋协生, 赵大庆.煤泥燃烧特性的试验研究[J].资源节约和综合利用, 1996, (3): 46-50.
- [103]武增华, 罗绚丽, 邱新平.催化剂对兖州煤泥燃烧特性的影响[J].煤炭转化, 2005, 28 (1): 52-55.
- [104]但盼, 邱学青, 周明松. 温度及剪切时间对水煤浆表观粘度及流变性影响[J].煤炭科学技术,2008,36(6): 103-106.
- [105]张胜局,何国锋,王永刚等. 利用煤泥与造纸黑液制备水煤浆的试验研究[J].洁净煤技术,2008,14(1): 45-47.
- [106]王志光, 梁铁, 汪文梅等.伊泰煤、神府煤及其配煤的水煤浆成浆性比较与分析[J].煤化工, 2011, (4): 41-43.
- [107]李艳昌, 程军, 刘剑等.配煤提高煤种成浆性能的研究[J].煤炭转化, 2010,33 (3): 41-44.
- [108]李艳昌, 程军, 刘剑等.配煤提高神化煤成浆性能的研究[J].煤炭转化, 2008,31 (4): 72-74.

- [109]周亚明, 汪文梅.6 种安徽煤的成浆性[J].化工生产与技术, 2010,17 (4): 59-61.
- [110]杜小茹, 李光美, 黄欣等.水煤浆技术以及难以直接煤种成浆性的提高途径[J].煤炭技术, 2010,29 (1): 176-178.
- [111]陈迎.改性后的造纸黑液制水煤浆添加剂的研究[J].安徽化工, 2004, (5) :38-39.

致谢

转眼间，三年的研究生生活将要走到尽头，回首过去，感慨万千。过去的点点滴滴深深地烙印在我的心头，给我的人生留下了许多值得回味的地方。无论是生活上还是学习上我都经历了很多，也学会了很多，这将是我这一生受益匪浅的财富。

在这即将离校的時刻，我首先诚挚地感谢我的导师庞先勇教授，无论在学习上还是生活上都给予我很大的帮助和支持。本课题从选题到研究过程得到了庞老师的悉心指导，平时经常询问实验的进展情况，给我指点迷津，帮我开拓研究思路，让我得以顺利完成我的毕业论文。庞老师严谨的教学风范和诚恳的做人态度让我认识到不管做什么事，不可马虎大意，草率行事，必须认真细心，脚踏实地。其次，我感谢我的师兄任瑞鹏，对我的实验提供了很大的帮助和指导；感谢师姐史秀峰、师兄王晨对我生活上的关心和帮助；感谢师姐李对春对我英语翻译上的帮助；感谢和我一起入门的郭慧、王娟娟、曹鑫，感谢我的师弟郝星宇、师妹魏婷。最后感谢我们和谐团结的实验室“过程仿真与分子模拟研究室”为我创造了良好的研究学习环境，为我顺利完成我的毕业论文奠定了基础。

另外，我特别感谢煤科学实验室的贺师傅为我的实验工作提供了很大的帮助；感谢魏文珑老师课题组给我提供的水煤浆粘度计，让我的实验得以顺利完成；感谢刘灵峰在我测量水煤浆粘度方面的帮助；感谢室友任玲兵为我提供了煤原料等。

最后，我深深地感谢我的父母、家人、亲戚、朋友、同学对我学习和生活的资助与支持。

李 效 其

2012 年 5 月

于太原理工大学

攻读硕士期间发表的论文

1. 李效其, 任瑞鹏, 吕永康. 造纸黑液和煤泥制备水煤浆的实验研究[J]. 煤炭转化, 2012. 35(1): 41-45.