

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2019.05.020

工业废水与半焦配煤制浆研究

顾思云¹, 何其慧^{1,2}, 王溢华¹, 田万成¹, 刘志勇³, 胡柏星^{1,2*}

(1. 南京大学化学化工学院, 南京, 210023; 2. 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京, 210093;
3. 石河子大学化学化工学院, 石河子, 832003)

摘要: 煤炭分质利用是洁净煤技术的重要组成部分, 在这个过程中会产生大量的副产物半焦, 但因半焦的孔隙率高、堆积密度低, 所以难以制备高浓度水-半焦浆。利用煤和半焦的可磨性和粒度的差异进行半焦配煤制浆, 使浆体具有较宽的粒度分布, 可以显著提高浆体浓度等性能, 制浆浓度可达 62 wt%; 同时可以解决半焦挥发分低、难以单独燃用的问题。此外, 利用半焦比表面大、孔径发达的特性来吸附工业废水中有机污染物, 可以降低废水对水煤浆制浆性能的劣化作用, 同时能显著减少废水散发的刺激性气味, 是一种资源化利用工业废水和半焦的清洁方法。

关键词: 半焦, 工业废水, 煤, 级配, 浆体性能, 废弃物利用

中图分类号: TQ536, X784

文献标识码: A

Study on preparation of industrial wastewater-semicoke-coal-slurry

Gu Siyun¹, He Qihui^{1,2}, Wang Yihua¹, Tian Wancheng¹, Liu Zhiyong³, Hu Baixing^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, Nanjing, 210093, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi, 832003, China)

Abstract: Coal quality utilization is an important part of clean coal technology and will produce a large amount of semicoke. It is difficult to prepare high concentration semicoke-water slurry because of its high porosity and low bulk density. In this research, semicoke slurry was blended with coal to take advantage of the difference between the grindability and particle size of coal and semicoke so that the particle size distribution of the slurry can be wider. The performance of the slurry can be significantly improved. The concentration of slurry can reach 62 wt%. It can solve the problem that it is difficult for semicoke to burn. In addition, adsorption capacity of semicoke on organic pollutants can decrease the adverse effects of wastewater on slurry performance and reduce the irritating smell of industrial wastewater effectively. It is a clean method to realize the resource-based clean utilization of industrial wastewater and semicoke.

Key words: semicoke, industrial wastewater, coal, gradation, slurry performance, waste recycling

我国是富煤、缺油、少气的发展中大国, 煤炭探明储量占世界总探明储量的 21.4%。2017

年我国煤炭生产量占全国能源总生产量的 69.5%, 消费量占能源总消费量的 60.5%^[1-2],

基金项目: 国家自然科学基金(51662036)

收稿日期: 2019-04-08

* 通讯联系人, E-mail: hubx@nju.edu.cn

因此煤为基础是我国现阶段能源结构特点。但是传统的煤炭利用方式效率低、污染大,发展洁净煤技术是必由之路。洁净煤技术是提高煤炭利用效率、减少环境污染的技术总称,煤炭分质利用是其重要的发展方向。煤炭分质利用具有资源利用率高、热能效率高等优点,但是会产生半焦和废水等副产物^[3-4]。其中,半焦具有比表面大、化学活性好等优点,可以用作良好的催化剂和热载体等,但是用量不大^[5-6];也可以利用水煤浆技术制备水-半焦浆。水煤浆技术兴起于20世纪70年代,是一种得到广泛应用的洁净煤技术。水煤浆由占总质量50%~70%的煤颗粒、30%~50%的水和少量添加剂组成,兼具煤炭本身的特点和石油的流动性及稳定性,是一种可以在一定程度上替代石油的煤基液体染料和化工原料。水煤浆最重要的指标是浓度,因为水煤浆在燃烧或者气化过程需要消耗部分煤以提供水分蒸发的热量,水煤浆浓度越高意味着这部分煤消耗得越少^[7-11]。水-半焦浆的需求量大,能够实现大规模生产,但是由于半焦孔隙率高、堆积密度低,难以制备高浓度的水-半焦浆,如果可以解决这个问题,水-半焦浆的应用前景将会更加广阔^[12-13]。常见的提高水-半焦浆浓度的方法有填充改性和级配等。填充改性是用细颗粒填充半焦中的孔隙以提高堆积效率^[14];级配是指不同粒度颗粒之间的搭配,只有合理的级配,大小颗粒相互填充,减少空隙率,提高固相堆积率,才能用较少水制备出流动性好的高浓度水-半焦浆^[15]。此外,煤化工产生的工业废水含有大量的有机污染物,成分复杂,对环境危害大,处理难度高。目前主要的煤化工废水处理方式仍是生物法,但是该方法抗冲击负荷能力差,且需要进一步的处理^[16-17],如果把工业废水用作水煤浆的原料则可以实现其环保高效利用^[18]。本文探究了以工业废水、半焦和煤为原料制备废水-半焦-煤浆的可行性,利用煤和半焦可磨性和粒度的差异进行半焦配煤制浆,可以通过拓宽浆体的粒度分布和利用细颗粒煤粉对半焦孔隙的填充作用提高颗粒堆

积效率,从而制得高浓度废水-半焦-煤浆,同时解决半焦挥发分低、难以单独燃用的问题;还能利用半焦多孔、比表面大等特性充分吸附工业废水中的有机污染物,降低其在水煤浆制浆性能的劣化作用,同时减轻废水散发的刺激性气味对制浆环境的不良影响。因此,本研究可以为半焦和工业废水的资源化利用提供一种清洁有效的方法。

1 实验原料

实验所用半焦是产自陕西的低阶煤在高温下快速裂解得到的半焦,煤包括分别产自新疆准东、山西大同和陕西榆林的煤炭,工业废水为煤化工过程中产生的废水,添加剂包括萘系(萘磺酸甲醛缩合物钠盐)、脂肪族系(磺化丙酮-甲醛缩合物)、木质素磺酸钠以及由萘系与丙烯酸系(甲基丙烯酸-丙烯磺酸钠共聚物)复配(质量比为1:1)的添加剂。以上实验原料均从原产地或生产厂家购得,添加剂纯度均为化学纯。三种制浆原料的基础分析结果见表1和表2。表1中的溶出物是指将半焦(或煤)与蒸馏水按质量比为1:4充分混合后静置24 h,再过滤得到的上层清液。

2 实验步骤

2.1 原料的预处理 以未处理的陕西半焦为半焦粗粉。称取2.0 kg该半焦粗粉、2.5 kg煤化工废水和6.0 g添加剂,放入负载量为5.0 kg的球磨机(下同)中研磨60 min,制得半焦细粉浆。将榆林煤在105℃烘箱中干燥240 min,经破碎机粉碎成粗颗粒,称取4.5 kg煤颗粒放入球磨机中干法磨制8 min,取出1.8 kg,剩余煤样再干法磨制16 min后取出。将两次取出的煤粉混合,制得榆林煤粗粉。在球磨机中加入2.5 kg榆林煤粗颗粒,再加入2.0 kg煤化工废水和7.5 g的添加剂,研磨120 min,制得榆林煤细粉浆。

2.2 烧杯干法制浆

2.2.1 粗粉直接制浆 在250 mL烧杯中称取

表1 煤和半焦的基础分析结果

Table 1 Basic analyses of coal and semicoke

分析项目	陕西半焦	榆林煤	大同煤	准东煤
全 水 (wt%)	6.83	14.21	13.57	13.84
内 水 (wt%)	3.63	5.22	5.46	6.14
干基灰分 (wt%)	10.53	13.23	14.07	13.62
干基挥发分 (wt%)	4.52	32.69	30.11	31.59
干基硫分 (wt%)	0.23	0.41	0.46	0.54
固定碳 (wt%)	71.55	53.73	51.45	51.42
哈氏可磨性指数	103.7	67.3	55.7	81.4
干基高位发热量 ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	27.29	27.72	28.06	27.82
干基低位发热量 ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	25.74	26.22	26.13	26.43
堆密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.573	0.729	0.708	0.725
真密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.486	1.342	1.314	1.331
比表面 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	80.58	2.67	3.43	2.98
灰熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	DT	1133	1208	1175
	ST	1164	1224	1199
	HT	1196	1253	1233
	FT	1257	1281	1262
溶出物 pH	7.34	7.05	7.12	7.06
溶出物电导率 ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	0.323	0.633	0.641	0.670

表2 工业废水的基础分析结果

Table 2 Basic analyses of industrial wastewater

分析项目	分析结果
pH	8.99
电导率 ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	30.25
悬浮物含量 (wt%)	0.13
COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	11923
固含量 (wt%)	1.35
粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$, 20°C)	1.77
表面张力 ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 20°C)	63.35

适量煤化工废水和添加剂,在低速搅拌下缓慢加入预先称好质量的半焦粗粉(或榆林煤粗粉),待全部加入后,再将转速调至 $1200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌约 10 min,制得废水半焦浆和废水煤浆。测定浆体表观粘度,然后调整浆体浓度为 $(800\pm 50)\text{ mPa}\cdot\text{s}$,以此时的浓度作为浆体定粘浓度,下同。

2.2.2 粗粉细浆混合制浆 在 250 mL 烧杯中称取准确质量的半焦细浆(或榆林煤细浆),并加入适量废水和添加剂,在低速搅拌下缓慢加入预先称好质量的半焦粗粉(或榆林煤粗粉),待全部加入后,再在 $1200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下搅拌约 5 min,制得级配的废水-半焦-煤浆。测定浆体表观粘度,然后调整浆体浓度为 $(800\pm 50)\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

2.3 湿磨制浆 在球磨机中加入预先称好质量的半焦粗粉、破碎过的煤、煤化工废水和添加剂,研磨 60 min,制得废水-半焦-煤浆。测定浆体表观粘度,然后调整浆体浓度为 $(800\pm 50)\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

3 测试和表征方法

3.1 浆体性能表征 按照水煤浆行业的相关国家标准^[19],分别对上述废水-半焦浆和废水-半焦-煤浆的性能进行表征,表征方法见表3。

表 3 浆体性能表征方法

Table 3 Characterization methods of the slurry performance

表征项目	表征方法	备 注
定粘浓度 (wt%)	干燥箱干燥法	在 105 ℃ 下干燥至恒重
表观粘度 (mPa·s)	旋转粘度法	转速为 60 r·min ⁻¹ , 温度为 20 ℃
流动性	目测法	按流动性递减的顺序分为 A, B, C 三等, 分别表示连续流动、不连续流动和无法流动
静态稳定性	落棒法	浆体预先静置 48 h

3.2 粒度分布的测定 用激光散射粒度分析仪 (Master Sizer 2000, 英国 Malvern 公司) 测定煤和半焦颗粒的粒度分布. 方法为: 将样品充分分散在水中, 用循环泵导入激光散射粒度分析仪中, 即可得到样品的粒度分布情况. 本文提供的粒度数据均为三次测量结果的平均值.

3.3 粒度分布系数的计算 粒度分布系数 σ 是一种表征粒度分布宽度的方法, 粒度分布系数 σ 越大, 意味着被测样品的粒度分布越宽^[20]. σ 的定义如式 (1) 所示.

$$\sigma = \sum \frac{(D_n - D_v)^2 \times C_n}{D_v^2} \quad (1)$$

其中, D_n 为第 n 个粒级的粒径, D_v 为粒子的平均粒径, C_n 为第 n 个粒级的体积分数. n 的值是根据激光粒度仪的粒度分组数确定的.

3.4 哈氏可磨性指数的测定 可磨性是指煤或半焦被粉碎的难易程度, 常用的指标为哈氏 (Hardgrove) 可磨性指数. 其测定方法为: 称取 50.0 g 粒度范围为 0.63~1.25 mm 的样品, 经哈氏可磨性测定仪研磨 60 转后用 0.071 mm 的筛子筛分, 称量筛上样品的质量, 由研磨前的样品质量减去筛上样品质量得到筛下样品的质量, 然后在校准图上查找或由线性回归方程计算出样品的哈氏可磨性指数^[21].

3.5 颗粒堆积状态分析 用扫描电子显微镜 (S3400N-II, 日本 Hitachi 公司) 观察样品中颗

粒的表面形貌和堆积状态. 所有样品均预先烘干至恒重再进行观察.

3.6 热重分析 在氮气氛围下, 使用热分析仪 (TGA/DSC 1, 德国 METTLER TOLEDO 公司) 对样品进行热重分析, 扫描速度为 10 ℃·min⁻¹.

4 实验结果与讨论

4.1 添加剂种类和用量对成浆性能的影响

采用粗粉直接制浆, 用实验原料中所述的几种添加剂分别制得废水-半焦浆和废水-半焦-煤浆 (煤的干基质量分数为 50 wt%), 测定这些样品的定粘浓度. 添加剂种类和用量对废水-半焦浆和废水-半焦-煤浆定粘浓度的影响见图 1 和图 2. 由图 1 和图 2 可知, 废水-半焦浆与废水-半焦-煤浆的定粘浓度随添加剂用量的增加而逐渐升高, 当添加量增加到一定程度后, 定粘浓度变化不大, 此时添加剂分子在煤 (或半焦) 表面的吸附已达饱和. 与其他添加剂相比, 脂肪族和复配型添加剂的成浆浓度相对较高, 因为煤和半焦表面含氧官能团比例和孔隙率差异较大, 脂肪族和复配型添加剂在煤和半焦表面的吸附效果都很好^[22]. 但脂肪族添加剂制得浆料稳定性较差, 因此选择该复配型添加剂作为后续实验的原料, 添加量为干基质量的 3.0‰.

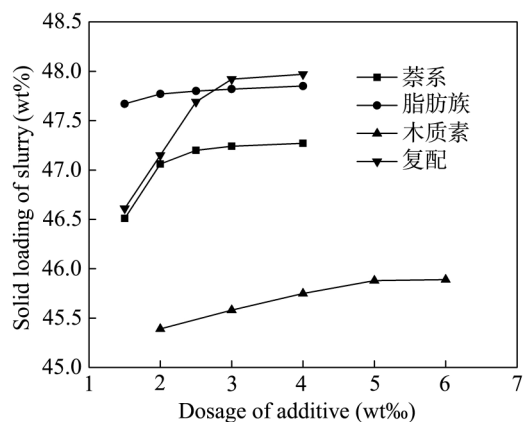


图 1 添加剂种类和用量对废水半焦浆浓度的影响

Fig. 1 Effect of type and dosage of additive on solid loading of the industrial wastewater-semicoke slurry

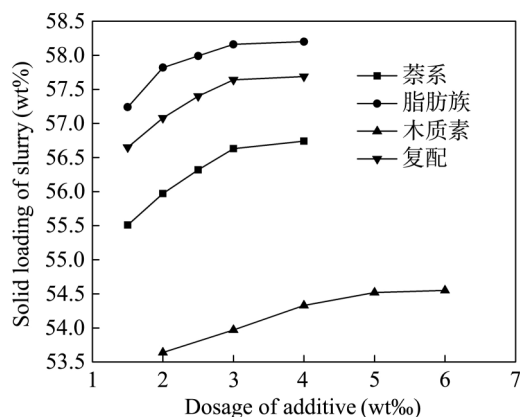


图2 添加剂种类和用量对废水-半焦-煤浆浓度的影响
Fig. 2 Effect of type and dosage of additive on solid loading of the industrial wastewater-semicoke-coal slurry

4.2 级配对成浆性能的影响 废水-半焦-煤浆是一种高浓度固/液分散体系,制浆粉体的粒度及粒度分布对浆体的性能(定粘浓度、稳定性等)有重要影响.采用粗粉细浆混合制浆的方法,分别选取陕西半焦和榆林煤的粗粉和细浆,按不同干基比例充分搅拌制浆.所用制浆原料的粒度分布曲线见图3,粒度参数见表4.从图3可以看出,四种原料的粒度分布各不相同,其中煤粗粉与半焦细浆的差异是最大的.

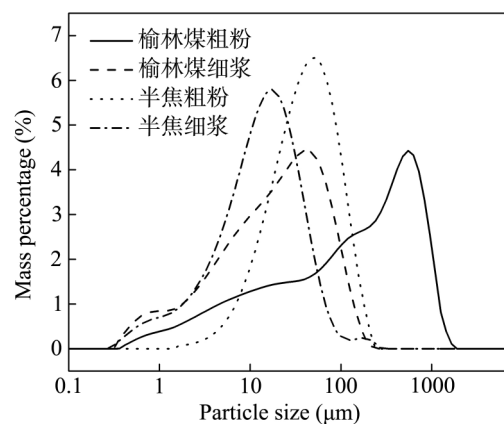


图3 半焦和煤的粒度分布曲线
Fig. 3 The particle size distribution curves of semi-coke and coal

4.2.1 半焦粗粉与半焦细浆混合制浆 半焦粗粉与半焦细浆按不同比例混合制浆实验结果见表5.表中的预计浓度是根据粗粉和细浆的成浆浓度加权平均计算后得到的,以便与级配后的实际浓度进行比较,下表同.从表5可以看出,随着半焦粗粉干基比例的增加,废水半焦浆的定粘浓度由50.75 wt%升高至53.18 wt%,再降低至47.76 wt%,同时流动性和稳定性逐渐变差,因此该方法不能显著提高浆体性能.

表4 半焦和煤的粒度参数

Table 4 Particle size parameters of semicoke and coal

样品名		粒度参数 (μm)					
		D_{10}	D_{25}	D_{50}	D_{75}	D_{90}	$D[4,3]$
陕西半焦	粗粉	11.27	20.60	38.38	66.01	99.51	51.38
	细浆	2.33	5.94	12.71	23.44	38.42	19.94
榆林煤	粗粉	4.95	24.12	134.55	329.92	598.34	210.54
	细浆	2.42	6.81	19.03	45.42	76.34	34.79

4.2.2 半焦粗粉与榆林煤细浆混合制浆 半焦粗粉与榆林煤细浆按不同比例混合制浆实验结果见表6.从表6可以看出,随着半焦粗粉干基比例的增加,废水-半焦-煤浆的定粘浓度逐渐降低,流动性和稳定性也逐渐变差.因此该方法也无法提高成浆性能,这是因为两种原料的粒度分布差异较小,级配效果不明显.

4.2.3 榆林煤粗粉与半焦细浆混合制浆 半焦细浆与榆林煤粗粉按不同比例混合制浆实验结果见表7.可以看出,当煤粉干基比例低于90 wt%时,废水-半焦-煤浆的定粘浓度随煤粉干基比例的增加而升高;实际成浆浓度一般可以比预计浓度高4 wt%~5 wt%.这是由于两种原料粒度分布差异最为明显,级配效果也最好,充分混合后细

表 5 半焦粗粉与半焦细浆混合制浆实验结果

Table 5 Experimental results of semicoke slurry blended with semicoke powder

半焦粉干基比例(wt%)	预计浓度(wt%)	实际浓度(wt%)	粘度(mPa·s)	流动性	48 h 稳定性
0	50.75	50.75	832	A	少量析水、软沉淀
10	50.45	51.24	812	A	少量析水、软沉淀
20	50.15	51.85	784	A	少量析水、软沉淀
30	49.85	52.41	798	A	少量析水、软沉淀
40	49.55	53.18	776	A	少量析水、软沉淀
50	49.26	53.02	773	B	少量析水、软沉淀
60	48.96	52.37	785	B	大量析水、软沉淀
70	48.66	50.21	794	B	大量析水、软沉淀
80	48.36	49.89	811	C	大量析水、硬沉淀
90	48.06	48.58	802	C	大量析水、硬沉淀
100	47.76	47.76	786	C	大量析水、硬沉淀

表 6 半焦粗粉与榆林煤细浆混合制浆实验结果

Table 6 Experimental results of coal slurry blended with semicoke powder

半焦粉干基比例(wt%)	预计浓度(wt%)	实际浓度(wt%)	粘度(mPa·s)	流动性	48 h 稳定性
0	60.64	60.64	792	A	少量析水、软沉淀
10	59.35	59.48	805	A	少量析水、软沉淀
20	58.06	58.54	841	A	少量析水、软沉淀
30	56.78	57.97	827	A	少量析水、软沉淀
40	55.49	56.62	784	A	少量析水、软沉淀
50	54.20	55.30	767	A	少量析水、软沉淀
60	52.91	54.45	785	A	少量析水、软沉淀
70	51.62	53.34	821	B	大量析水、硬沉淀
80	50.34	52.98	826	B	大量析水、硬沉淀
90	49.05	51.53	798	B	大量析水、硬沉淀
100	47.76	47.76	786	C	大量析水、硬沉淀

颗粒进入粗颗粒之间的空隙,当颗粒之间产生移动时能起到润滑作用,从而降低了摩擦阻力,因此能够实现定粘浓度的大幅度提高^[23]。此外,在静止状态下,煤的粗颗粒可以起到支撑浆体的作用,减缓颗粒的沉降,再加上细颗粒会对半焦孔隙有一定的填充作用,所以该方法制浆效果最好。用扫描电子显微镜观察用该方法制得的样品的堆积状况并与半焦浆样品进行比较(见图4),可以看到半焦孔隙发达,颗粒间空隙较多,而用本方法制

得的样品颗粒堆积得更紧密,因此成浆浓度更高。

4.3 原料可磨性差异对成浆性能的影响 为了模拟工业上湿法磨制水煤浆的生产条件,同时探究原料可磨性差异对浆体性能的影响,本论文采用湿磨制浆的方法,分别用三种可磨性不同的煤与陕西半焦按 7:3 的煤/焦干基质量比放入球磨机中湿磨制浆(两种原料的可磨性指数已在表1中显示),并与陕西半焦湿磨制浆进行性能对比。同时对这四种浆体的粒度及粒

表7 榆林煤粗粉与半焦细浆混合制浆实验结果

Table 7 Experimental results of semicoke slurry blended with coal powder

煤粉干基比例(wt%)	预计浓度(wt%)	实际浓度(wt%)	粘度(mPa·s)	流动性	48 h 稳定性
0	50.75	50.75	832	A	少量析水、软沉淀
10	51.73	52.67	822	A	少量析水、软沉淀
20	52.71	55.11	845	A	少量析水、软沉淀
30	53.68	57.67	776	A	少量析水、软沉淀
40	54.66	59.62	785	A	无析水、无沉淀
50	55.64	60.04	788	A	无析水、无沉淀
60	56.62	61.13	815	A	无析水、无沉淀
70	57.60	62.01	805	A	无析水、无沉淀
80	58.57	62.54	763	B	少量析水、软沉淀
90	59.55	63.08	779	B	少量析水、软沉淀
100	60.53	60.53	846	A	少量析水、软沉淀

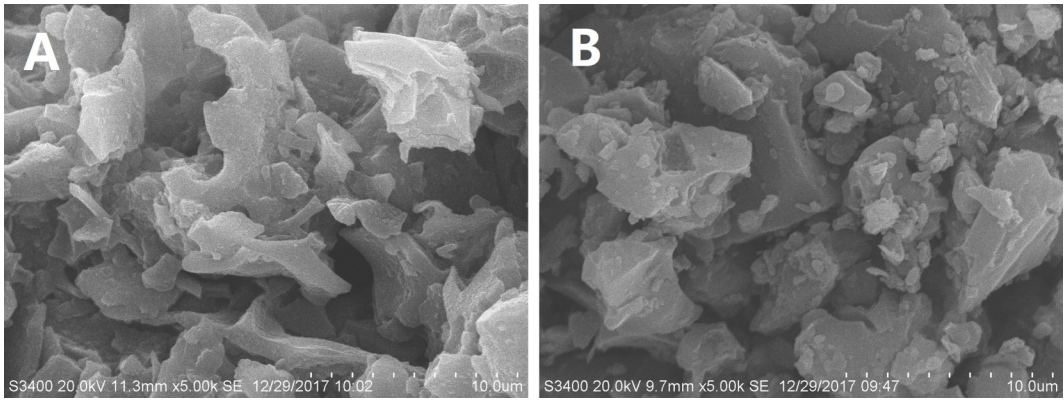


图4 半焦(A)和半焦配煤(B)的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of semicoke (A) and semicoke blended by coal (B)

度分布进行测定,计算其粒度分布系数 σ ,结果见表8.从表8可以看出,两种原料的可磨性差异越大, σ 越大,实际浓度与预计浓度的比值也越高.粒度分布系数越大,表示粒度分布越宽,同时也意味着级配效果越好,因此实际浓度提高的相对值越大.另外,从表8还可以看出,与半焦单独制浆相比,半焦配煤制浆的发热量与干基挥发分明显提高,能够满足气化用水煤浆对这两种性能的要求.

4.4 废水浓度对成浆性能的影响 煤化工废水含有大量有机污染物,可能会影响浆体性

能^[24].以废水原液中各类难挥发有机物的总浓度作为原始浓度(100%),用旋蒸仪将其浓缩至150%,200%和300%.采用粗粉直接制浆的方法将榆林煤分别与上述四种浓度的废水和自来水制备水煤浆,实验结果见表9.从表9可以看出,浆体定粘浓度随废水浓度的升高而逐渐降低,稳定性也随之变差.这说明废水对水煤浆的成浆性能有不良影响.

再用上述自来水、不同浓度的废水与榆林煤粗粉、半焦细浆(干基比例为50 wt%)混合搅拌制备废水-半焦-煤浆,结果见表10.从表10

可以看出,随着废水浓度从 0% 升至 300%,浆体定粘浓度与稳定性没有发生显著变化. 对比表 9 的实验结果,可以看出加入半焦有助于缓解废水对成浆性能的劣化,这是因为半焦能够吸附废水中的有机物,防止其破坏煤(或半焦)颗粒在水中分散的稳定性.

表 8 不同可磨性的煤粉与陕西半焦湿磨制浆实验结果

Table 8 Experimental results of preparation of slurry by wet milling

制浆原料	原料可磨性指数之差相对于半焦可磨性指数的比例(%)	预计浓度(wt%)	实际浓度(wt%)	实际浓度相对于预计浓度提高的比例(%)	粒度分布系数	低位发热量(MJ·kg ⁻¹)	干基挥发分(wt%)
陕西半焦	0	/	50.75	/	92.9	13.06	4.52
半焦、准东煤	21.5	58.85	62.02	5.4	125.7	16.26	23.47
半焦、榆林煤	35.1	57.60	62.14	7.9	158.3	16.20	24.24
半焦、大同煤	46.3	56.54	62.31	10.2	196.5	16.21	22.43

表 9 废水-榆林煤浆与自来水-榆林煤浆的性能表征结果

Table 9 Characterization of the Yulin coal slurries prepared by tap water and wastewater

废水浓度(%)	浆体粘度(mPa·s)	浆体浓度(wt%)	流动性	稳定性
0(自来水)	842	62.55	A	无析水、无沉淀
100	846	60.53	A	少量析水、软沉淀
150	837	60.02	A	少量析水、软沉淀
200	829	59.77	A	少量析水、软沉淀
300	833	59.19	A	大量析水、软沉淀

表 10 用不同浓度废水制成的煤-半焦浆的性能表征结果

Table 10 Characterization of the coal-semicoke slurries prepared by wastewater of different concentration

废水浓度(%)	浆体粘度(mPa·s)	浆体浓度(wt%)	流动性	稳定性
0(自来水)	788	60.04	A	无析水、无沉淀
100	782	60.08	A	无析水、无沉淀
150	798	60.02	A	无析水、无沉淀
200	813	60.12	A	无析水、无沉淀
300	772	60.10	A	无析水、无沉淀

4.5 半焦对工业废水中有机物的吸附性能

上述研究表明半焦对改善废水的制浆性能有突出作用,因此有必要探究半焦对废水中有机污染物的吸附性能. 分别称取 100 g 废水原液和 50 g 半焦,充分混合后静置 24 h,过滤得到吸附后的半焦样品,对其进行热重分析,并与在纯净水中浸泡 24 h 的半焦空白样进行对比,结果见图 5 和表 11. 由表 11 可见,半焦能够有效吸

附废水中的有机物,吸附量约为半焦本身质量的 0.6%. 在实验过程中发现,经半焦吸附后的废水氨味和酚味明显降低. 工业上一般都是在敞开体系中生产水煤浆的,如果直接用煤化工废水大规模生产水煤浆,除了会降低成浆性能,还会对制浆设备周围的环境造成严重污染. 利用半焦的多孔性和良好的吸附性能可以在一定程度上解决这一难题.

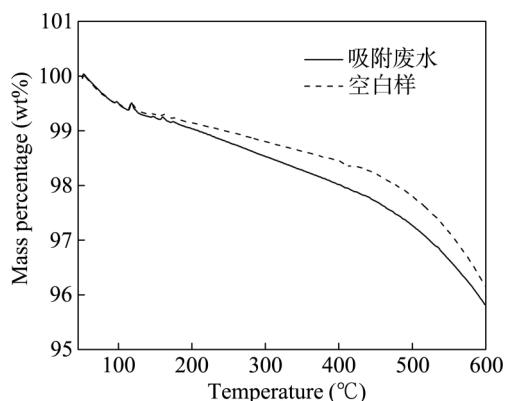


图5 吸附废水半焦和半焦空白样的热重曲线

Fig. 5 Thermogravimetric curves of semicoke adsorbing wastewater and blank sample

表11 吸附废水半焦和半焦空白样的热重分析结果

Table 11 Thermogravimetric analysis results of semicoke adsorbing wastewater and blank sample

样品	起始温度(°C)	终止温度(°C)	减重(mg)	减重百分率(wt%)
半焦空白样	118.5	566.8	0.1570	2.684
吸附废水的半焦	118.5	566.8	0.1967	3.252

5 结 论

(1)选用复配型添加剂,以粒度分布差异较大的半焦细粉与煤粗粉为原料制备半焦-煤浆,可制得高性能浆料,还能提高浆体的干基挥发分和发热量,解决半焦难以单独燃用的问题。

(2)选取可磨性差异较大的半焦和煤进行湿磨制浆,可以实现较宽的粒度分布,级配效果更好,这对于工业上进行半焦配煤制浆有一定的参考价值。

(3)半焦对工业废水中的有机污染物有良好的吸附性能,能够缓解废水对制浆性能的劣化,同时减少废水的刺激性气味对周围环境的影响,从而为实现工业废水和半焦的资源化清洁利用提供一种途径。

参考文献

- [1] 肖新建,高虎,张有生. 2017年我国煤炭发展形势回顾及2018年展望与建议. 中国能源, 2018, 40(1): 5—9. (Xiao X J, Gao H, Zhang Y S. Review of China's coal development situation in 2017 and prospects and suggestions for 2018. Energy of China, 2018, 40(1): 5—9.)
- [2] 中国煤炭产业经济景气研究课题组. 2017—2018年中国煤炭产业经济形势研究报告. 中国煤炭, 2018, 44(2): 5—11. (Research Group on Economic Prosperity of China's Coal Industry. Research report on the economic situation of China's coal industry from 2017 to 2018. China Coal, 2018, 44(2): 5—11.)
- [3] 张国昀. 低阶煤分质利用的前景展望及建议. 当代石油石化, 2014, 22(9): 19—23, 36. (Zhang G Y. The prospect of low rank coal separate utilization according to quality and suggestions for it. Petroleum & Petrochemical Today, 2014, 22(9): 19—23, 36.)
- [4] 潘生杰,陈建玉,范飞等. 低阶煤分质利用转化路线的现状分析及展望. 洁净煤技术, 2017, 23(5): 7—12. (Pan S J, Chen J Y, Fan F, et al. Present situation analysis and prospect of low rank coal quality-based utilization conversion route. Clean Coal Technology, 2017, 23(5): 7—12.)
- [5] Li X H, Ma J S, Li L L, et al. Semi-coke as solid heat carrier for low-temperature coal tar upgrading. Fuel Processing Technology, 2016, 143: 79—85.
- [6] Zhang K, He Y, Wang Z H, et al. Multi-stage semi-coke activation for the removal of SO₂ and NO. Fuel, 2017, 210: 738—747.
- [7] He Q H, Xie D, Xu R F, et al. The utilization of sewage sludge by blending with coal water slurry. Fuel, 2015, 159: 40—44.
- [8] Ma S D, Zhao P, Guo Y, et al. Synthesis, characterization and application of polycarboxylate additive for coal water slurry. Fuel, 2013, 111: 648—652.
- [9] 冉宁庆,戴郁菁,朱光等. 亚甲基萘磺酸-苯乙烯磺酸-马来酸盐对水煤浆的分散作用研究. 南京大学学报(自然科学), 1999, 35(5): 643—647. (Ran

- N Q, Dai Y J, Zhu G, et al. Dispersive effect of methylene naphthalene sulfonate styrene sulfonate maleate on coal water mixture. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 1999, 35(5): 643—647.)
- [10] Das D, Dash U, Meher J, et al. Improving stability of concentrated coal - water slurry using mixture of a natural and synthetic surfactants. *Fuel Processing Technology*, 2013, 113:41—51.
- [11] 张荣曾. 水煤浆制浆技术. 北京: 科学出版社, 1996: 6—8. (Zhang R Z. Coal water fuel preparation technology. Beijing: Science Press, 1996:6—8.)
- [12] 戴财胜, 刘学鹏, 马淞江. 水焦浆的制备及其流变特性. *热能动力工程*, 2016, 31(12):75—80. (Dai C S, Liu X P, Ma S J. Preparation and rheological property of char water slurry. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2016, 31(12):75—80.)
- [13] 戴财胜, 梁丽静, 戴谨泽等. 基于温和热解的低阶煤热解半焦成浆性能研究. *煤炭学报*, 2015, 40(7): 1654—1659. (Dai C S, Liang L J, Dai J Z, et al. Research on the slurry ability of semi-coke from low rank coal pyrolysis under mild conditions. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(7): 1654—1659.)
- [14] 胡柏星, 何其慧, 田万成等. 一种煤粉填充改性半焦制备水煤/半焦浆的方法. *中国专利* 201710819994, 2017—09—13. (Hu B X, He Q H, Tian W C, et al. Method for preparing water coal/semi-coke slurry from coal powder filling-modified semi - coke. CN Patent 201710819994, 2017—09—13.)
- [15] 周新建. 水煤浆颗粒级配的研究. *煤炭学报*, 2001, 26(5): 557—560. (Zhou X J. Study on particles size grading of coal-water slurry. *Journal of China Coal Society*, 2001, 26(5):557—560.)
- [16] 王香莲, 湛含辉, 刘浩. 煤化工废水处理现状及发展方向. *现代化工*, 2014, 34(3):1—4. (Wang X L, Zhan H H, Liu H. Current situation and development direction of coal chemical industry wastewater treatment. *Modern Chemical Industry*, 2014, 34(3):1—4.)
- [17] Zhu H, Han Y X, Xu C Y, et al. Overview of the state of the art of processes and technical bottlenecks for coal gasification wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 2018, 637—638:1108—1126.
- [18] Wang J Q, Liu J Z, Wang S N, et al. Slurrying property and mechanism of coal-coal gasification wastewater - slurry. *Energy Fuels*, 2018, 32(4): 4833—4840.
- [19] 中华人民共和国国家标准. 水煤浆试验方法. GB/T 18856—2008. (State Standard of the People's Republic of China. Test methods for quality of coal water mixture. GB/T 18856—2008.)
- [20] 蒋建忠. 颗粒群粒度分布宽度表示方法的研究. 过滤与分离, 2006, 16(1): 21—23, 45. (Jiang J Z. Research on representations of particles size distributional width. *Journal of Filtration & Separation*, 2006, 16(1):21—23, 45.)
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤的可磨性指数测定方法 哈德格罗夫法. GB/T 2565—2014. (State Standardization Management Committee of the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Determination of grindability index of coal: Hardgrove method. GB/T 2565—2014.)
- [22] 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 X 分散剂在煤粒表面上的吸附作用特征. *燃料化学学报*, 2006, 34(1): 10—14. (Zou L Z, Zhu S Q, Wang X L, et al. Interaction between different CWS dispersants and coal X Adsorptive characteristics of dispersant on coal surface. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, 34(1):10—14.)
- [23] Xu R F, He Q H, Cai J, et al. Effects of chemicals and blending petroleum coke on the properties of low-rank Indonesian coal water mixtures. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(3):249—253.
- [24] 汪逸, 刘建忠, 李宁等. 煤气化废水成浆特性及添加剂的适配性. *化工进展*, 2018, 37(8):338—345. (Wang Y, Liu J Z, Li N, et al. Slurryability of coal gasification wastewater and adaptation of additives. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(8):338—345.)
- (责任编辑 杨可盛)