

基于煤/焦组成和结构解析的水煤浆成浆性能研究

李 雯¹, 钟 梅^{1,*}, 俞 音^{1,2}, 代正华^{1,3}, 刘 洋^{1,*}, 靳立军^{1,4}, 赵 辉³, 熊 赛⁵

(1. 新疆大学化工学院 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室 新疆煤炭清洁转化与化工过程

重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830017;

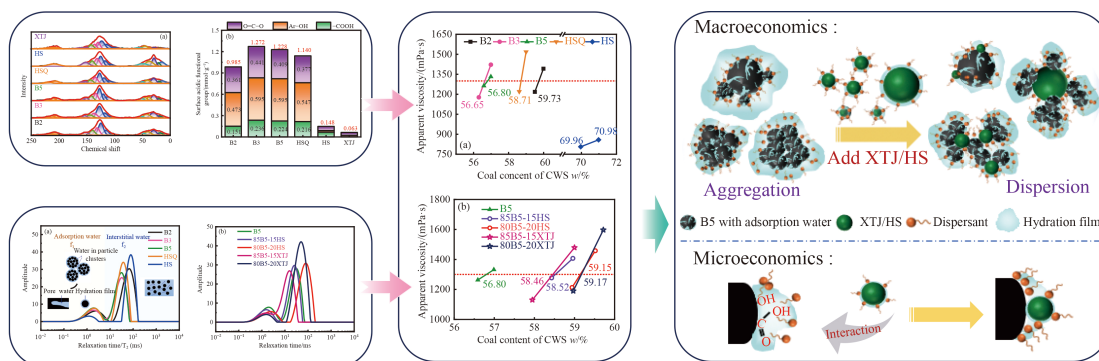
2. 自治区生态环境科学研究院, 新疆 乌鲁木齐 830011;

3. 华东理工大学 国家能源煤气化技术研发中心 上海煤气化工程技术研究中心, 上海 200237;

4. 大连理工大学化工学院 精细化工国家重点实验室 煤化工研究所, 辽宁 大连 116024;

5. 新疆天池能源有限责任公司, 新疆 昌吉 831500)

摘 要: 煤质是影响水煤浆成浆性能的关键, 因此, 本工作解析了新疆五种煤样(准东煤 B2、B3、B5、黑山煤 HS 和红沙泉煤 HSQ)及淖毛



湖焦粉(XTJ)的组成结构, 探究单一煤种与配煤/焦对成浆性能的影响。结果表明, HS 芳香碳骨架以 2~3 环为主, 且氧含量低, 亲水性酚羟基、羰基和羧基少, 其成浆性能优于其他煤样, 即使成浆浓度高达 70.98%, 表观黏度也仅为 858 mPa·s。B3 和 B5 则因含氧官能团丰富、亲水性强, 导致浆体中游离水低, 同时, 吸附水含量高使得煤颗粒表面的水化膜厚, 阻碍了分散剂的吸附, 因而成浆性能明显差。B5 中添加 20% 的 HS/XTJ, 破坏了 B5 颗粒团簇形成的三维网络结构, 并覆盖其表面的含氧官能团, 不仅释放原本包裹的水, 还削弱了水化膜厚度, 使得浆体中游离水增加, 分散剂的作用效果提升, 因而煤浆浓度提高约 2.40%, 达到 59.00 %, 表观黏度降低约 40%, 流动性亦提升至 A⁺。

关键词: 水煤浆; 成浆性; 组成结构; 流变行为; 水分分布

中图分类号: TQ536

文献标识码: A

Study on the slurry forming performance of coal water slurry based on the analysis of coal/coke composition and structure

LI Wen¹, ZHONG Mei^{1,*}, YU Yin^{1,2}, DAI Zhenghua^{1,3}, LIU Yang^{1,*},
JIN Lijun^{1,4}, ZHAO Hui³, XIONG Sai⁵

¹ Xinjiang Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process, State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, School of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, 830017, China;

Received: 2025-06-10; Revised: 2025-06-30

Foundation items: Supported by the Key Research and Development Plan of Xinjiang Autonomous Region (2023B01013), the Science and Technology Planning Project in Changji, Xinjiang (2023Z03).

新疆自治区重点研发计划项目(2023B01013), 新疆昌吉州科技计划项目(2023Z03)资助

*Corresponding author. Tel: 13669931725, E-mail: zhongmei0504@126.com, liu_yang0517@126.com.

DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0017 CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0131

² Xinjiang Academy of Ecological and Environmental Sciences, Urumqi 830011, China;

³ National Energy Coal Gasification Technology Research and Development Center of East China University of Science and Technology, Shanghai Engineering Research Center of Coal Gasification, Shanghai 200237, China;

⁴ State Key Laboratory of Fine Chemicals, Institute of Coal Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

⁵ Xinjiang Tianchi Energy Co., Ltd, Changji 831500, China

Abstract: Considering that coal quality is a key factor affecting the performance of coal water slurry (CWS), in this research, the composition and structure of five coal samples from the Xinjiang-Zhundong coal B2, B3, B5, Heishan coal (HS), Hongshaquan coal (HSQ) and Naomaohu coke (XTJ)-were analyzed, aiming to investigate the influence mechanisms of single coals and coal/coke blending on slurryability. The results showed that the HS, characterized by the aromatic carbon skeleton dominated by 2–3 rings, exhibited low oxygen content and few hydrophilic phenolic hydroxyl, carbonyl, and carboxyl groups, which contributed to its superior slurry performance compared to other coal samples. Even at a remarkably high slurry concentration of 70.98%, the apparent viscosity remained as low as 858 mPa·s. In contrast, B3 and B5 exhibited poor slurry performance due to their abundant oxygen-containing functional groups and strong hydrophilicity, which reduced free water content in the slurry. Additionally, the high content of adsorbed water indicated a thicker hydration film on coal particle surfaces, hindering dispersant adsorption. The addition of 20% HS/XTJ to B5 disrupted the three-dimensional network structure formed by clustered particles and covered the oxygen-containing functional groups. This process not only released previously encapsulated water but also reduced hydration layer thickness. Consequently, free water content increased within the slurry, enhancing dispersant performance. These effects collectively increased coal slurry concentration by approximately 2.40% (reaching 59.00%), reduced apparent viscosity by ~40%, and improved fluidity to an A⁺ rating.

Key words: coal water slurry; slurry ability; composition and structure; rheological behavior; water distribution

新疆煤炭资源丰富,已探明储量 4500 亿吨^[1],其中,低阶煤占 80% 以上,目前,主要用作燃料^[2],存在高碳排放、低效率等问题^[3]。水煤浆气化技术的碳转化率高^[4],煤种适应性强^[5],可协同处理废弃资源^[6-7],是低阶煤清洁高效利用的主要方式之一。煤浆浓度是影响其气化效率和经济效益的关键因素^[8],低阶煤的含水量高、孔隙结构丰富、化学组成复杂,致使其难以制成高浓度的气化水煤浆^[9]。因此,提高此类煤的成浆性能对实现其高值化利用和减碳具有重要意义。

影响水煤浆成浆性能的因素众多,包括煤质特性^[10-11]、粒度分布^[12-13]、添加剂种类及用量^[14-16]等,其中,煤质特性是核心^[17]。研究人员采用水热提质、微波辐射预处理方法、混合制浆等方式调变低阶煤的表面物理化学性质或煤与水分子间的作用力,以改善 CWS 成浆性能。吴君宏^[18]通过水热提质脱除褐煤中的水分和含氧官能团,改善煤表面的疏水性质,煤浆浓度达 61.94%,比未处理时提高 17.80%。Gu 等^[19]采用微波辐射对褐煤进行提质,以改善其成浆性能。结果表明,煤浆浓度随微波功率增加而增加,1100 W 时为 63.90%,较原煤提高 14.41%,源于微波功率增加促使水分、羧基和羟基官能团的脱除,并伴随比表面积和孔体积增加、大孔向微孔和介孔转变的孔结构变化,增强了褐煤对分散剂的吸附特性。Gu 等^[20]发现,添加 12% 的煤直接液化残渣辅助褐煤共微波提质后,煤浆浓度由 41.73% 增至 65.42%,且煤浆具有

更高的假塑性和更好的稳定性。当用焦化废水代替清水制浆时,焦化废水中苯酚、间甲酚、邻甲酚、喹啉和吡啶等有机组分与分散剂结构相似,两者协同可将水煤浆的浓度提高 0.8%^[21]。Zhang 等^[22]使用柴油对低阶煤进行表面改性,其成浆浓度由 70% 提高至 72%。这是由于煤油可增强煤粉表面疏水性,削弱煤与水分子的结合能力,使体系中的游离水增加,从而提高煤浆浓度。Yao 等^[12]在三峰级配的基础上利用第二流体(煤油)和第二颗粒(纳米 CaCO₃、纳米碳和超细石油焦)对神华煤进行表面改性,发现三峰级配下煤浆浓度由 62% 提升至 65%,第二流体和第二颗粒的加入煤浆浓度进一步提高 4%,流动性等级由 A 提高为 A⁺,这是由于三峰级配提高了煤颗粒的堆积效率,而第二流体和第二颗粒吸附在煤粒表面形成的油膜层可覆盖其含氧官能团,进而提高其疏水性,并有效降低煤粒间的摩擦阻力。Li 等^[23]在内蒙古煤样中掺配 10% 的玉米秸秆炭,煤浆浓度提高 14.24%,达 61.66%。这是由于玉米秸秆炭的亲水性和电负性更强,能够抑制煤颗粒形成三维网络结构,提高颗粒间的静电斥力,进而促进煤颗粒的分散。当神华煤中引入微塑料(PET)时,PET 较强的疏水性和静电斥力,以及近似球形的特征,可增强颗粒间相互吸引的能垒,削弱煤颗粒间及煤与 PET 间的相互作用力,有效阻碍煤颗粒的团聚,从而显著降低体系的表现黏度^[24]。

基于上述分析可知,煤表面的物理化学性质

不仅影响与水分子之间的相互作用^[25], 还与水煤浆添加剂调变煤粒表面的能力密切相关^[26]。鉴于此, 本工作以制得符合Ⅱ级气化水煤浆标准(最大成浆浓度为 59.00%、表观黏度低于 1300 mPa·s)为目标, 采用工业分析与元素分析、XRF、¹³C NMR、FT-IR、XPS 等表征新疆五种煤粉及淖毛湖焦粉的组成和结构, 基于单一原料与混合原料的成浆行为及水煤浆性质分析, 阐明煤样组成和结构与其成浆性能的关联规律, 揭示混合制浆中不同原料的协同作用机制。

1 实验部分

1.1 实验材料

准东将军戈壁二号露天矿煤(B2、B3、B5)、黑山煤(HS)、红沙泉煤(HSQ)和淖毛湖焦粉(XTJ)由新疆天池能源有限公司提供。首先将样品破碎磨细筛分, 得到不同粒径分布 d_1 (180–425 μm)、 d_2 (74–180 μm)和 d_3 (0–74 μm)的样品, 于 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h, 待冷却后密封保存于干燥器中备用。羧基分散剂购自于浙江五龙新材股份有限公司。

样品的工业分析与元素分析见表 1。由表 1 可知, B2、B3 和 B5 的空干基含水量分别为 10.73%、9.18% 和 9.76%, 高于其他原料。B5 和 HSQ 的氧含量在 20% 以上, O/C 比高于 0.2, 五种煤中 HS 的

氧含量和 O/C 最低, 分别为 11.79% 和 0.11。XTJ 的固定碳含量(87.06%)最高, 其氧含量和 O/C 与 HS 的较为接近。

灰成分分析表明(表 2), HS 的 SiO_2 和 Al_2O_3 之和最高, 为 58.61%, 其次是 HSQ; B3 和 B5 灰分中 Fe_2O_3 、CaO 和 MgO 之和分别为 56.40% 和 53.10%。此外, B2、B3、B5 和 HSQ 中 K、Na 含量较高, 均超过 5%。

1.2 实验方法

1.2.1 水煤浆的制备及性能评价

按照质量比 $d_1:d_2:d_3=48:12:40$ 进行煤样粒径级配, 根据预设浓度称取一定量的煤样、水和分散剂(干基煤样的 0.4%), 将分散剂加入去离子水中, 搅拌使其充分溶解后与煤样混合搅拌至呈浆状, 再以 800 r/min 搅拌 5 min, 确保煤浆体系均质化。

水煤浆的固含量根据 GB/T 18856.2—2002 测定, 采用 NXS-4CP 型水煤浆专用黏度计在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下测量水煤浆的表观黏度和流变性能, 在浆体流动性装置中评价浆体的流动性并评估等级: A 级—线状流动; B 级—滴状流动; C 级—助外力流动; D 级—不流动。将水煤浆装入 100 mL 量筒中, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下静置 48 h, 观察上层析出水的情况, 根据析水率(上层析出水的质量与浆体总质量的比值)及浆体的沉淀状况评价煤浆稳定性。

表 1 煤/焦的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal and coke samples

Sample	Proximate analysis w/%				Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$					Atomic ratio	
	M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	FC_{daf}^*	C	H	N	S	O [*]	O/C	H/C
B2	10.73	5.11	33.06	66.94	76.36	4.30	0.75	3.62	14.97	0.15	0.68
B3	9.18	5.90	33.93	66.07	76.37	4.24	0.73	0.37	18.29	0.18	0.67
B5	9.76	5.21	33.71	66.29	74.31	3.53	0.72	0.47	20.97	0.21	0.57
HSQ	5.44	5.62	30.89	69.11	75.14	3.36	0.90	0.33	20.27	0.20	0.54
HS	2.55	10.26	39.00	61.00	78.01	5.06	0.92	4.22	11.79	0.11	0.78
XTJ	3.83	11.11	12.94	87.06	86.52	1.48	1.27	0.77	9.96	0.09	0.21

ad: air dry basis; d: dry basis; daf: dry and ash-free basis; *: by difference.

表 2 煤/焦的灰成分分析

Table 2 Ash composition analyses of coal and coke samples

Sample	Ash composition/%									
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	SO_3	TiO_2	others
B2	17.65	15.58	22.85	18.31	2.03	0.58	5.21	16.06	0.91	0.82
B3	14.52	9.23	15.81	13.35	27.24	0.29	5.67	12.31	0.36	1.22
B5	12.87	8.38	19.63	19.82	13.65	0.33	6.40	17.80	0.24	0.88
HSQ	25.17	15.92	17.03	12.15	5.86	0.49	4.51	10.08	0.78	8.01
HS	36.50	22.11	15.69	3.77	6.27	1.11	0.95	12.28	0.80	0.52
XTJ	17.92	15.03	28.65	3.82	11.67	0.25	2.81	13.35	0.40	6.10

1.2.2 样品的分析与表征

(1) 煤/焦结构

依据中国国标 GB/T 212—2008 测定煤/焦的工业分析, 采用德国 Vario Micro cube 型号仪器分析元素含量; 在荷兰帕纳科 Zetium 型号仪器上分析灰分组成, X 射线光管采用 Rh 靶, 测试激发最大功率 4 kW, 选择 Omnian 定性半定量程序测量。

样品的碳骨架结构由德国 Bruker 400M 核磁共振波谱仪测定。接触时间为 4 ms、循环延迟时间为 2 s, 共振频率为 100 MHz, 自旋速率为 10 kHz, 由四甲基硅烷(TMS)进行标定。相关参数计算公式如下:

$$f_{al} = f_{al}^M + f_{al}^A + f_{al}^H + f_{al}^D + f_{al}^O \quad (1)$$

$$f_a = f_a^H + f_a^B + f_a^S + f_a^P \quad (2)$$

$$C_n = f_{al}^H / f_a^S \quad (3)$$

$$X_{BP} = f_a^B / (f_a^H + f_a^S + f_a^P) \quad (4)$$

在 BRUKER VERTEX 70 RAMI 型傅里叶变换红外光谱仪上测定样品的官能团。将样品和 KBr 按照 1:100 的比例混合均匀并压片, 测试条件: 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描 32 次, 扫描为 $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用 Boehm 的化学滴定法测定样品的内酯基、羧基和酚羟基含量, 具体步骤如下: 在 250 mL 锥形瓶中加入 $1.0 \pm 0.0002 \text{ g}$ 样品, 再分别加入 25.00 mL 0.05 mol/L 的 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 和 NaOH 溶液, 密封后于 25°C 振荡 24 h, 经过滤、洗涤得到滤液, 以溴甲酚绿-甲基红为指示剂, 用 HCl 标准溶液滴定, 根据酸消耗量计算出相应官能团的含量。每组重复三次, 并做空白样。

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \times [V(\text{HCl}) - V_0] / m \quad (5)$$

$$n(\text{NaHCO}_3) = c(\text{NaHCO}_3) \times V(\text{NaHCO}_3) - c(\text{HCl}) \times [V(\text{HCl}) - V_0] / m \quad (6)$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times V(\text{Na}_2\text{CO}_3) - 1/2c(\text{HCl}) \times [V(\text{HCl}) - V_0] / m \quad (7)$$

$$n(\text{RCOOH}) = n(\text{NaHCO}_3) \quad (8)$$

$$n(\text{RCOOR}) = 2n(\text{Na}_2\text{CO}_3) - n(\text{NaHCO}_3) \quad (9)$$

$$n(\text{Ar-OH}) = n(\text{NaOH}) - 2n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \quad (10)$$

(2) 接触角

采用德国 Data Physics OCA25 型视频光学接

触角测量仪分析样品表面的亲疏水特性。取 1 g 样品在 20 MPa 压力下压成直径 2 cm、厚度 2 mm 的圆片, 滴加 4 μL 去离子水后, 测定样品与水界面的瞬间接触角。

(3) 水的类型分布

采用苏州纽迈分析仪器股份有限公司的 MesoMR12-040V 中尺寸核磁共振成像分析仪测定煤浆中水的类型分布, 参数如下: 共振频率 12 MHz, 磁体强度 0.25 T, 线圈直径为 32 mm, 磁体温度 32°C , 根据样品中氢元素的状态及含量来表征煤浆中水的状态。

2 结果与讨论

2.1 煤样结构分析

2.1.1 碳分布

图 1 给出了煤/焦样的 ^{13}C NMR 谱图及分峰拟合曲线, 根据式(1)–(4)计算得到其结构参数, 见表 3 和图 2。由图 1 可知, 各样品的芳香碳(f_a , 90–165)含量均最高, 羰基/羧基碳(f_a^C , 190–210)的含量最低^[27–28]。由图 2(a)和表 3 可知, HS 的脂碳率 f_{al} 最高 (39.39%), 芳碳率最低 (53.34%), XTJ 则相反, 两者分别为 19.49% 和 69.04%, 且两者无羧基碳, B3 和 B5 的羧基碳相对占比较高, 分别为 4.19% 和 4.67%。

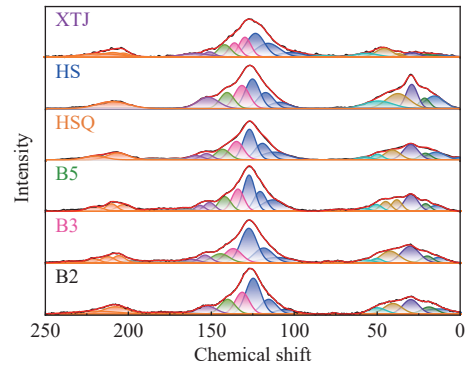


图 1 煤/焦的 ^{13}C NMR 谱图及拟合曲线

Fig. 1 ^{13}C NMR spectra and the fitting curves of coal and coke samples

脂肪碳可分为甲基碳(f_{al}^M 和 f_a^A)、非甲基碳(f_{al}^H 和 f_a^D)和氧接碳(f_a^O)^[29]。B2、B3、B5、HSQ、HS 和 XTJ 甲基碳含量分别为 9.51%、5.97%、6.13%、9.22%、11.43% 和 3.55%, 说明 B2、HSQ 和 HS 中短链脂肪烃含量较高。 C_n 表示平均亚甲基链长^[30], 从图 2(b) 可看出, XTJ 的 C_n 值低于煤样, 这是其原煤在热解过程中侧链和桥键断裂所致。于煤样而言, B3 的平均碳链最长, B2 则最短,

C_n 值分别为 1.87 和 1.06。B2、B3、B5、HSQ、HS 和 XTJ 中反映芳香环缩合程度的 X_{BP} 值分别为 0.25、0.18、0.21、0.23、0.27 和 0.34, 意味着前四种煤结构中的芳香核以苯($X_{BP}=0$)和萘($X_{BP}=0.25$)为主, HS 和 XTJ 则以萘($X_{BP}=0.25$)和蒽($X_{BP}=0.40$)为主^[31-32], 表明后两者芳香环的缩合程度更高, 结构更为致密, 这有利于分散剂的萘环结构在煤颗粒表面上紧密吸附, 进而提高煤粒在水中的分散程

度。脂肪链烃和芳香环均属疏水性结构^[33], B2、B3、B5、HSQ、HS 和 XTJ 的脂肪链烃($-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$)含量分别为 18.04%、16.95%、14.68%、18.91%、20.63% 和 6.20%; XTJ 中的芳香 $\text{C}=\text{C}(f_a^B)$ 占比最高, 为 17.61%, B3 和 B5 最少, 分别为 8.88% 和 9.94%, 意味着 B3 和 B5 的疏水性相对较差, 成浆时会过多吸附水, 造成浆中起流动作用的水相对含量减少, 于成浆不利。

表 3 ^{13}C NMR 中不同类型碳对应的化学位移及摩尔含量
Table 3 Chemical shifts and molar contents corresponding to different types of carbons in ^{13}C NMR

Chemical shift	Carbon type	Symbol	Molar content/%					
			B2	B3	B5	HSQ	HS	XTJ
13–16	RCH_3	f_{al}^M	5.56	3.09	3.43	6.04	7.90	1.72
16–21	ArCH_3	f_{al}^A	3.95	2.88	2.70	3.18	3.53	1.83
21–38	CH_2	f_{al}^H	8.53	10.98	8.55	9.69	9.20	2.65
38–50	CH, C	f_{al}^D	7.00	8.03	8.42	6.60	11.41	7.43
50–100	CH_3OCH_2-	f_{al}^O	4.36	4.58	5.92	4.13	7.35	5.86
100–129	protonated aromatic carbon	f_a^H	31.92	36.84	34.24	35.85	26.54	37.56
129–139	bridgehead carbons	f_a^B	11.28	8.88	9.94	11.07	11.32	17.61
139–150	alkylated aromatic carbon	f_a^S	8.02	5.88	6.71	6.33	7.43	7.19
150–164	$\text{Ar}-\text{O}$	f_a^P	5.59	5.37	5.73	5.72	8.05	6.68
164–190	COOH	f_a^{C1}	2.76	4.19	4.67	1.89	–	–
190–210	$\text{C}=\text{O}$	f_a^{C2}	11.03	9.28	9.69	9.50	7.27	11.47

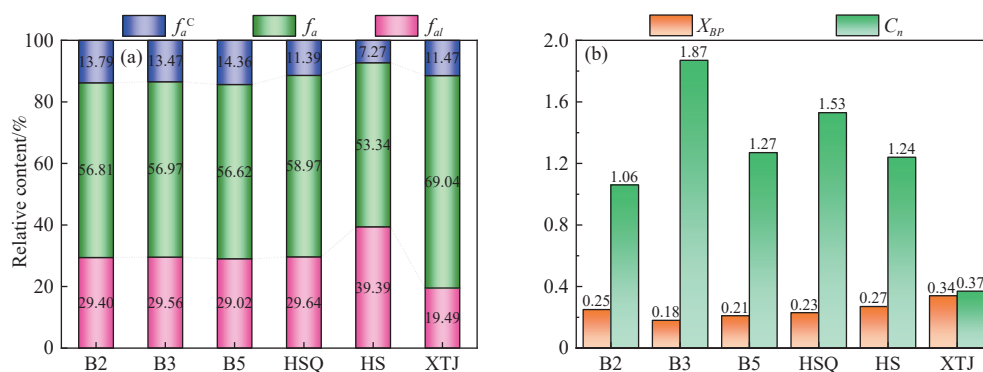


图 2 煤/焦的 ^{13}C NMR 结构参数

Fig. 2 Structural parameters determined by ^{13}C NMR in coal and coke samples

2.1.2 官能团

图 3 为煤/焦的红外光谱谱图。3690 和 3616 cm^{-1} 的特征吸收峰对应于黏土矿物中的吸附水^[34], 1100、1030 和 470 cm^{-1} 处分别为 Si–O 的反对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰和弯曲振动峰, 539 cm^{-1} 处对应于 Si–O–Al 的吸收峰^[35], HS 在上述位置的

峰强度最为明显, 与其灰分中 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量最高相对应(表 2)。3600–3000 cm^{-1} 的吸收峰归属于–OH 的伸缩振动峰, HS 和 XTJ 的峰强度低, 说明两者中内水含量和氢键位点少。1701 cm^{-1} 处的肩峰为羧基、酯基、酮或醛的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 1310–1130 cm^{-1} 为 C–O 的伸缩振动峰, 与煤中

酚、醇、醚和酯等基团有关。与 HS 相比, B2、B3、B5 和 HSQ 的 -OH 、 C=O 和 C-O 峰强度更强, 表明其含氧官能团丰富, 与氧含量高有关(表 1)。相较而言, HS 在 2920 、 2847 和 1435 cm^{-1} 处的脂肪 $\text{-CH}_2\text{-}$ 和 -CH_3 的伸缩振动吸收峰更强, 说明该煤样脂肪结构更多^[36], 与其 H/C 比高(表 1)和固体核磁数据一致(图 2)。 1589 cm^{-1} 左右为芳香 C=C 的骨架振动。与原煤相比, XTJ 在 -OH 、脂肪 $\text{-CH}_2\text{-}$ 和 -CH_3 、 C=O 、 C=C 等官能团对应的峰强度均明显较低, 这是由于热解过程中大部分含氧官能团发生分解, 同时热缩聚和氢化芳香族的脱氢作用致使焦内生成更多致密的芳环结构^[37-38]。

为进一步分析亲水性含氧官能团的差异性, 对 $3600\text{--}3000$ 和 $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 进行分峰拟合, 结果见图 3 和表 4。可以看出, HS 和 XTJ 的变质程度较高, 含氧官能团的吸收峰强度低。羟基作为

强氢键供体, 能与水分子中的氧形成 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 氢键, 显著增强亲水性。虽然不同样品中各羟基官能团的相对含量差异较大, 但均以 $\text{OH-}\pi$ 氢键 (3525 cm^{-1})、 OH-OH 氢键 (3390 cm^{-1})、 OH- 醚氢键 (3293 cm^{-1}) 和环状缔合氢键 (3173 cm^{-1}) 为主, OH-N 氢键 (3050 cm^{-1}) 较少。B3 和 B5 中 -OH 含量丰富, 易以自缔合氢键形式存在^[39], 因而 OH-OH 占比较高; $\text{OH-}\pi$ 氢键由羟基与芳环上的 π 电子云形成, B3 和 B5 中 $\text{OH-}\pi$ 氢键的占比显著低于其他煤样, 结合表 3 可进一步说明两者芳香基团较少, 这会影响制浆过程中分散剂的萘环结构与煤分子的紧密吸附^[14], 降低煤颗粒的分散效果, 从而削弱分散剂的降黏作用。HS 和 XTJ 中 $\text{OH-}\pi$ 氢键和 OH-OH 氢键占比较大, 源于两者芳构化程度高, 分子内部的空间排列紧密, OH-OH 结合机会增加, OH 与芳香环的 π 电子云的氢键作用增强^[40]。

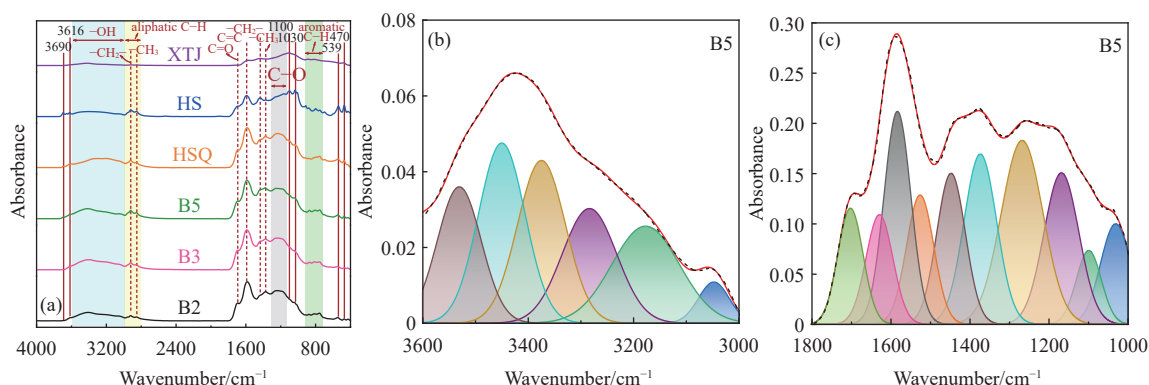


图 3 煤/焦的 FT-IR 谱图(a)及分峰拟合示意图($3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (b) 和 $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (c))

Fig. 3 FT-IR spectra (a) and peak fitting schematic diagram of coal and coke samples ($3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (b) and $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (c))

表 4 煤/焦中各官能团的相对含量

Table 4 Relative content of each functional group in coal and coke samples

Band position $/\text{cm}^{-1}$	Functional group	Relative content/%						Ratio ($A_{\text{Functional group}}/A_{\text{C=C}}$)					
		B2	B3	B5	HSQ	HS	XTJ	B2	B3	B5	HSQ	HS	XTJ
3525	$\text{OH-}\pi$	22.24	14.50	16.52	20.43	33.95	24.38	0.14	0.13	0.13	0.15	0.24	0.19
3390	OH-OH	38.48	45.68	44.71	12.45	20.42	35.94	0.24	0.42	0.35	0.09	0.14	0.28
3293	OH-O	16.24	15.81	17.18	31.52	24.39	16.47	0.10	0.14	0.13	0.23	0.17	0.13
3173	cyclic OH	19.23	19.53	18.1	31.51	18.37	20.96	0.12	0.18	0.14	0.23	0.13	0.16
3050	OH-N	3.81	4.48	3.49	4.09	2.87	2.25	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02
	Total -OH							0.62	0.91	0.78	0.72	0.70	0.77
1710	COO	4.17	6.66	6.8	5.7	1.24	0.22	0.16	0.32	0.31	0.25	0.05	0.01
1698	C=O	6.41	7.87	6.87	7.13	3.80	1.51	0.25	0.38	0.32	0.31	0.15	0.25
1589	C=C	25.38	20.54	21.59	23.24	26.05	19.59	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1442	CH_2, CH_3	9.77	14.41	10.08	6.82	10.06	9.19	0.38	0.70	0.47	0.29	0.39	0.23
1380	$\text{CH}_3\text{-Ar, R}$	12.00	10.42	12.97	14.11	8.57	7.32	0.47	0.51	0.60	0.61	0.33	0.33
1330-1030	C-O	31.35	28.81	30.27	32.19	29.02	30.10	1.24	1.40	1.40	1.39	1.11	0.54
1005	Si-O	10.92	11.29	11.42	10.81	21.26	32.07	0.43	0.55	0.53	0.46	0.82	1.42
	Total oxygen containing functional groups ($\text{-OH}+\text{COO}+\text{C=O}+\text{C-O}$)							2.27	3.02	2.81	2.66	2.01	1.57

六种样品中含氧官能团均以 C-O 相对含量最为丰富, C=O 次之, COO 最少。XTJ 和 HS 的 COO 相对含量分别为 0.22% 和 1.24%, 表明两者亲水性较强的羧酸或酯基相对含量低。煤中 C=C 相对含量的趋势为: HS (26.05%) > B2 (25.38%) > HSQ (23.24%) > B5 (21.59%) > B3 (20.54%), 表明 HS 疏水结构的相对含量较高, XTJ 中 C=C 的占比较少, 与其芳香缩合程度最高有关。从各官能团与 C=C 比值可以看出, COO、C-O 和总含氧官能团的趋势均为: B3 > B5 > HSQ > B2 > HS > XTJ, 即 B3 和 B5 的亲水性官能团含量高。

采用 XPS 进一步分析煤/焦表面元素分布形态与相对含量, 对 C 和 O 元素进行分峰拟合并计算其相对含量, 结果如图 4 和表 5。由图 4(a) 可知, 不同煤样表面含有的元素种类基本一致, C 和 O 的相对含量明显较高。从表 5 可知, C 元素形态可分为四种: 284.6 ± 0.2 、 285.8 ± 0.3 、 287.1 ± 0.3 和 289.0 ± 0.3 eV 分别对应脂肪碳和芳香碳 (C=C/C-C/C-H)、醇/酚/醚 (C-O)、羰基 (C=O) 和羧基/酯基碳 (COO)。HS 和 XTJ 中疏水官能团 C=C/C-C/C-H^[41]

的相对含量为 75.85% 和 79.74%, 亲水基团 C-O、C=O、COO^[41] 的相对含量低。 531.4 ± 0.2 、 532.6 ± 0.2 和 533.8 ± 0.2 eV 处的信号峰分别归属于 C=O、C-O 和 COO, 可看出各样品中含氧官能团均以 C-O 为主, COO 含量最少, 这与 ¹³C NMR 和 FT-IR 结果相一致。

研究表明^[42-43], 煤表面官能团对水的束缚作用贡献值最大的是羧基, 其次是酚羟基。因此, 通过化学滴定法测得羧基和酚羟基的含量, 有助于厘清含氧官能团与成浆性能之间的关系。由图 5 可知, B2、B3、B5 和 HSQ 的含氧官能团总量分别为 0.985、1.272、1.228 和 1.140 mmol/g, 高于 HS (0.148 mmol/g) 和 XTJ (0.063 mmol/g), 与红外表征结果吻合(表 4), 意味着 B3 和 B5 煤颗粒可吸附的水更多, 于水煤浆的表观黏度不利。此外, 四种煤样中酚羟基占主导地位, 内酯基次之, 羧基最少, 尤其是 B3 中羟基 (0.595 mmol/g) 和羧基 (0.236 mmol/g) 含量丰富, HS 则以羧基为主, 含量仅为 0.067 mmol/g, 而 XTJ 中无羧基。由此可见, HS 和 XTJ 酸性含氧官能团极少, 与水分子的相互作用弱。

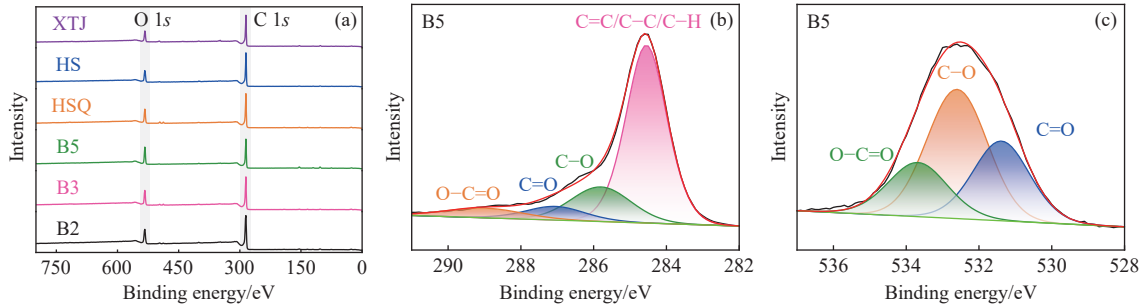


图 4 煤/焦的 XPS 谱图: 全谱(a)、C (b)和 O (c)示意图
Fig. 4 XPS diagram of coal and coke samples: full spectrum (a), C (b) and O (c)

表 5 煤/焦中 C 和 O 的赋存形式及相对含量
Table 5 Forms and relative contents of C and O in coal and coke samples

Element form			Molar content/%					
			B2	B3	B5	HSQ	HS	XTJ
C	C=C/C-C/C-H	284.6	73.78	65.57	67.14	69.09	75.85	79.74
	C-O	285.8	13.44	19.60	18.68	17.29	12.50	8.18
	C=O	287.1	8.09	8.81	7.43	8.00	6.91	7.69
	O-C=O	289.0	4.69	6.02	6.75	5.62	4.74	4.39
O	C-O	532.6	55.35	53.65	49.70	60.17	55.63	58.45
	C=O	531.4	23.50	26.11	29.36	20.62	26.73	27.78
	O-C=O	533.8	21.15	20.24	20.94	19.21	17.64	13.77

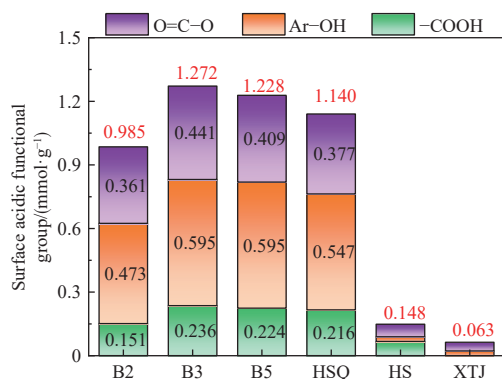


图5 煤/焦中各含氧官能团的含量

Fig. 5 Concentration of each oxygen containing functional group in coal and coke samples

2.2 不同煤样的成浆性能与流变性能

2.2.1 成浆性能

由于焦粉(XTJ)单独制浆时无法形成稳定的浆体,因此,图6(a)仅给出了单一煤样成浆浓度对表观黏度的影响。根据气化水煤浆要求,以表观黏度 1300 mPa·s 对应的煤浆浓度作为最大成浆浓度。可知,不同煤样制得水煤浆的表观黏度均随浓度增加而增大,这是因为颗粒含量增加,间隙中起润滑作用的自由水减少,导致颗粒间摩擦力相对增大。

B2、B3、B5 和 HSQ 的最大成浆浓度分别为 59.73%、56.65%、56.80% 及 58.71% (图 6(a)),即 B2 的浆浓度符合 II 级气化水煤浆标准,这与其氧

含量和亲水性含氧官能团低于其他三者有关(表 1 和图 5)。当氧含量较高时,含氧官能团相应更为丰富,煤颗粒吸附水的能力更强,同浓度下制浆时,束缚在煤粒中的“死水”含量高,体系内起润滑作用的自由水相对减少,导致最大成浆浓度低。虽然 B3 的 O/C 低于 B5 和 HSQ,但前者的成浆浓度更低,归因于其亲水性基团含量最高(图 5)。HS 浓度高达 70.98%,表观黏度仅 858 mPa·s,这是因为 HS 的芳香缩合程度高(图 2(b)),芳环结构较多,羧基和酚羟基等亲水性含氧官能团少,有利于分散剂在煤表面形成一层稳定的吸附膜,从而降低煤粒表面的自由能,其表面更容易形成薄而完整的水化膜,起到隔离煤粒的作用,防止煤粒之间的直接接触和团聚,因此,颗粒在浆体中的摩擦阻力较小,表现为较低的表观黏度和较好流动性,由此可知,添加该煤样可显著提高成浆性能较差煤样的浆浓度。

B5 中添加 HS/XTJ 以提高 B5 的最大成浆浓度,结果见图 6(b)。可知,XTJ/HS 均可提高 B5 的最大成浆浓度,且提高幅度接近(图 6(c)),约为 2.40%。当添加量为 18.81% 时,可达到 II 级气化水煤浆的要求。这是由于两者的氧含量接近,且亲水性含氧官能团少,两者分别与 B5 混合制浆时,可降低对水的束缚能力,因而体系内的自由水含量增多。

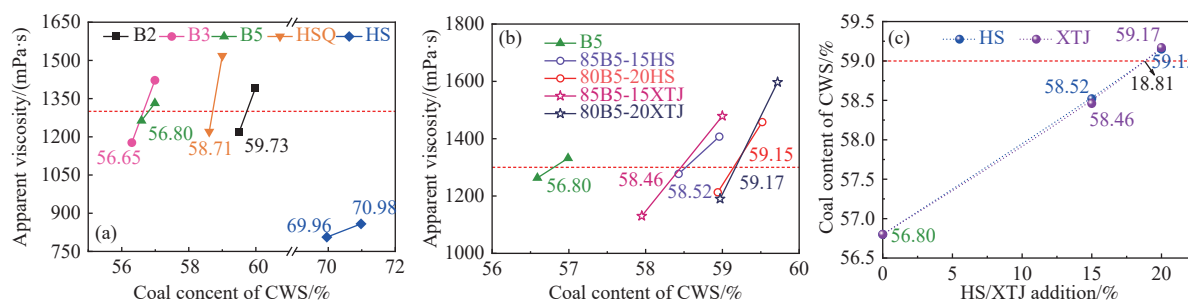


图6 浓度与表观黏度的关系: 单煤(a), 混合原料(b)及 HS/XTJ 的添加量与浆浓度的关系(c)

Fig. 6 The relationship between concentration and apparent viscosity: single coal (a), mixed ingredients (b) and relationship between the dosage of HS/XTJ and concentration (c)

为进一步阐明原料对水煤浆成浆性能的影响,分析了煤浆浓度 57% 时浆体的表观黏度、流动性和稳定性,结果见表 6。可以看出,在相同煤浆浓度下, B2、HSQ 和 HS 制得煤浆的流动性优异,均为 A⁺,浆表观黏度低,特别是 HS 为原料时,仅有 77 mPa·s。B3 和 B5 的浆体不仅表观黏度高,流动性也较差。这与两者含氧官能团丰富(图 5)及疏水结构少(图 2)有关。

从稳定性来看, B2、HSQ 和 HS 制得的煤浆 48 h 析水率高,特别是 HS 高达 4.80%,这是由于三者丰富的疏水结构,使其吸水能力弱,同浓度条件下,浆体中能产生更多的游离水,该部分水分子的自由度较高,对提高流动性和降低表观黏度具有促进作用,但在静置条件下容易析出。B3 和 B5 析水率低,归因于两者极性含氧官能团多,对周围水束缚能力强,能够在煤表面形成较厚的水化

膜。此外, B2、B3 和 B5 出现沉淀, 原因在于煤颗粒间存在强相互作用, 易团聚, 加之三者中的 Na、Ca、Mg 和 Fe 等含量较高(表 2), 可通过静电作用吸附于煤表面, 压缩煤的双电层结构, 削弱颗粒间静电斥力^[21,44], 加速颗粒团聚。特别是氧含量(表 1)及亲水性含氧基团(图 5)最高的 B3, 煤表面吸附大量水分子, 使得水化膜过厚, 分散剂吸附位点被水分子占据^[45], 不利于分散剂在煤表面的吸附, 分散效果差, 团聚作用加剧, 其三维网络结构不足以支撑大颗粒团簇, 重力作用下团簇发生沉降, 导致其浆体形成了硬沉淀。

B5 中添加 HS/XTJ 后, 水煤浆的表观黏度显

著下降, 稳定性明显提高, 流动性等级提升, 且 HS 存在时更优, 归因于两者表面疏水结构改变了煤浆中水的分布和颗粒间相互作用^[46]。HS 和 XTJ 芳环较多, 具有更多的分散剂吸附位点, 相应的, 水分子的吸附位点较少。当 HS 和 XTJ 穿插于 B5 颗粒间, 能够破坏 B5 颗粒形成的网络结构, 有利于分散剂吸附于 B5 煤表面, 从而削弱 B5 团簇的锁水作用^[47], 使得体系中自由水的比例增加, 浆体表观黏度降低, 流动性增强。此外, HS/XTJ 存在时, 析水率显著降低(表 6), 推测是两者与 B5 之间形成了独特的三维网络结构, 促使静态稳定性提高。

表 6 不同原料的成浆性

Table 6 Experimental evaluation of pulpability in CWSs produced from different raw materials

Sample	Viscosity/(mPa·s ⁻¹)	Liquidity	Stability/(48 h)	
			water separation ratio/%	sedimentation state
B2	528	A ⁺	1.11	B ⁺ , a small amount of soft sediment
B3	1353	C	0.15	C, a large amount of hard sediment
B5	1332	B ⁻	0.19	B ⁻ , a large amount of soft sediment
HSQ	951	A ⁺	0.48	A, no sediment
HS	77	A ⁺	4.80	A, no sediment
85B5-15HS	993	A ⁺	0.04	A, no sediment
80B5-20HS	769	A ⁺	0.09	A, no sediment
85B5-15XTJ	977	A ⁻	0.03	B ⁺ , a small amount of soft sediment
80B5-20XTJ	855	A	0.02	A, no sediment

2.2.2 流变特性

图 7 为浓度 57% 时煤浆的流变性变化规律。从图 7(a)、(b) 中可以看出, 所有水煤浆均表现出剪切变稀的流体特性, 即表观黏度随剪切速率的增大而降低。这是由于浆体静置或在低剪切速率时, 煤颗粒间的相互作用使颗粒间形成相对稳定的三维网状结构。在高剪切速率下, 悬浮颗粒从无序随机堆积状态向有序排列转变, 网络结构逐渐被破坏并释放间隙水, 因而浆体的表观黏度快速下降。其中, B3 和 B5 的瞬时表观黏度下降最为明显, 归因于两者含氧官能团含量高, 导致煤表面的水化膜厚, 水分子在煤颗粒间充当桥梁作用^[48], 加剧了颗粒相互作用, 故浆体初始表观黏度更高(图 7(a)); 在剪切力作用下, 其网络结构被破坏, 间隙水快速释放, 因而表观黏度迅速降低。引入 XTJ 和 HS 后, 浆体的瞬时表观黏度均低于 B5 水煤浆, 归因于两者削弱了 B5 颗粒间或与水分子间的相互作用, 释放了 B5 煤表面部分束缚水及团簇内部包裹的水。

由图 7(c) 和 (d) 可知, 各浆体的剪切应力随剪切速率的增加而增大。采用 Herschle-Bulkley 模型 ($\tau = \tau_y + K \times \dot{\gamma}^n$) 对曲线进行拟合, 相关系数 R^2 均高于 0.99 (表 7), 表明水煤浆的流变特性符合该模型。B5 和 85B5-15XTJ 的流变指数 n 分别为 1.19 和 1.06, 表明两者浆体具有一定的屈服膨胀可塑性; B2、B3、HSQ 和 HS 的流变指数 n 小于 1, 属于假塑性流体, 其中, HS 的 n 值最小, 即其假塑性最强, 因而具有更好的流动性, 表观黏度最低。B5 中添加 XTJ/HS 后, 流动指数 n 降低, 且随添加量增加而减小, HS 的作用效果更为明显。

屈服应力 τ_y 表示流体开始流动所需的最小剪切应力, B2、HSQ 和 HS 的 τ_y 为 0, 说明三者颗粒间形成的絮凝网络结构易被破坏^[49], 故在低剪切速率下即可流动。稠度系数 K 排序为: HS (0.28) < B2 (1.00) < HSQ (2.03), 即 HS 的 K 值最小, 原因在于相较其最大成浆浓度(图 6(a)), 57% 的浆浓度低, 颗粒间相互作用较弱, 浆体内部黏滞力弱, 流态更为优化^[50]。B3 和 B5 浆体的 τ_y 大, 分别为 10.29

和 25.94 Pa, 表明两者需较大的力才能使浆体流动。添加 15% 的 HS/XTJ 后, τ_y 值由 25.94 Pa 分别降低至 4.88 和 8.63 Pa; 添加 20% 时, 进一步降低至 0 Pa/0.24 Pa, 说明 HS/XTJ 黏附在 B5 表面, 阻止

了 B5 颗粒的深度团聚并释放团簇水, 浆体中起流动性的水逐渐增加, 从而使浆体体系表观黏度降低, 流动性增强。

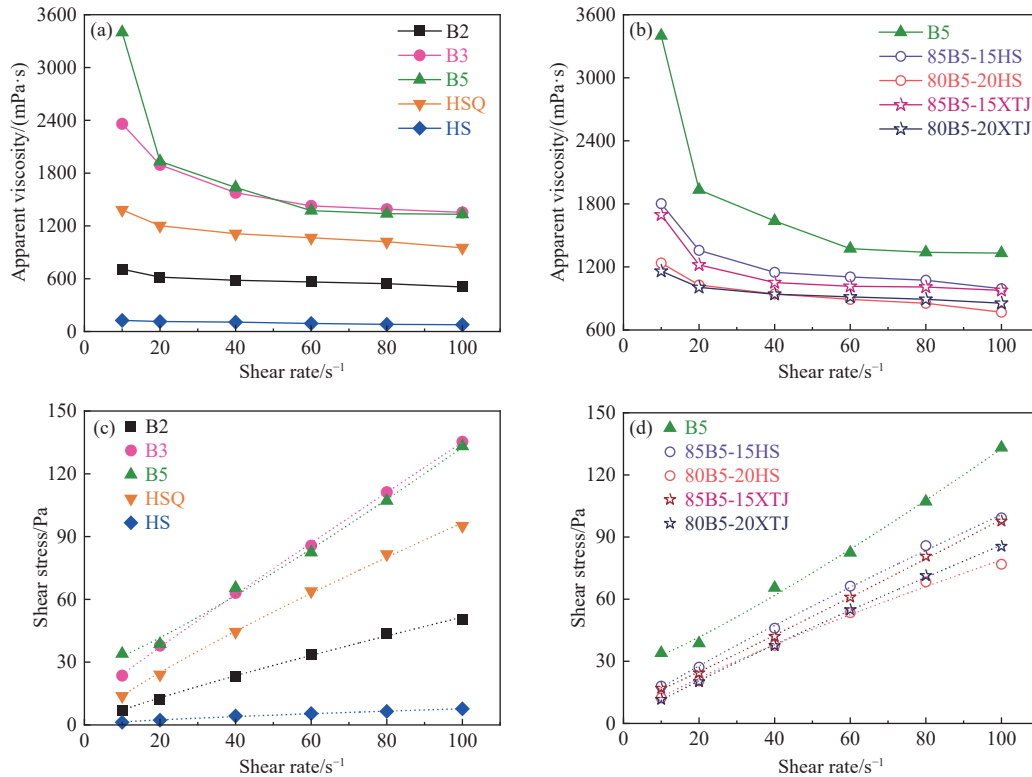


图 7 水煤浆的流变特性: 表观黏度-剪切速率曲线(a)、(b)及剪切速率-剪切应力曲线(c)、(d)

Fig. 7 Rheological properties of coal water slurry: apparent viscosity-shear rate curve (a), (b) and shear rate-shear stress curve (c), (d)

表 7 Herschel-Bulkley 模型拟合 CWS 的流变参数值

Table 7 Rheological parameter values of CWS fitted by Herschel-Bulkley model

Sample	τ_y/Pa	$K/(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	n	R^2
B2	0	1.00	0.86	0.998
B3	10.29	1.55	0.95	0.999
B5	25.94	0.45	1.19	0.994
HSQ	0	2.03	0.84	0.998
HS	0	0.28	0.72	0.993
85B5-15HS	4.88	1.60	0.89	0.997
80B5-20HS	0	2.00	0.80	0.996
85B5-15XTJ	8.63	0.68	1.06	0.999
80B5-20XTJ	0.24	1.40	0.89	0.999

2.3 煤/水界面分析

为揭示不同原料与体系中水的作用规律, 测定了添加分散剂前后煤样的接触角和水煤浆中水的分布形态, 结果见图 8 和图 9。由于 XTJ 质地松软, 无法压片成型, 难以测得其接触角, 因此, 仅给

出了煤样的接触角作为对比。

由于水分子更容易与 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等亲水性含氧官能团结合, 因此, 接触角的大小可反映煤中极性官能团的含量情况, 其值越小, 说明煤表面的亲水性官能团越多, 煤的亲水性越强^[51]。

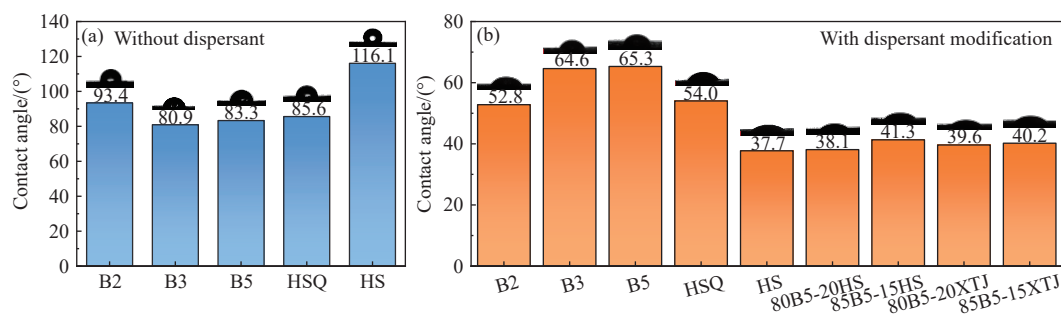
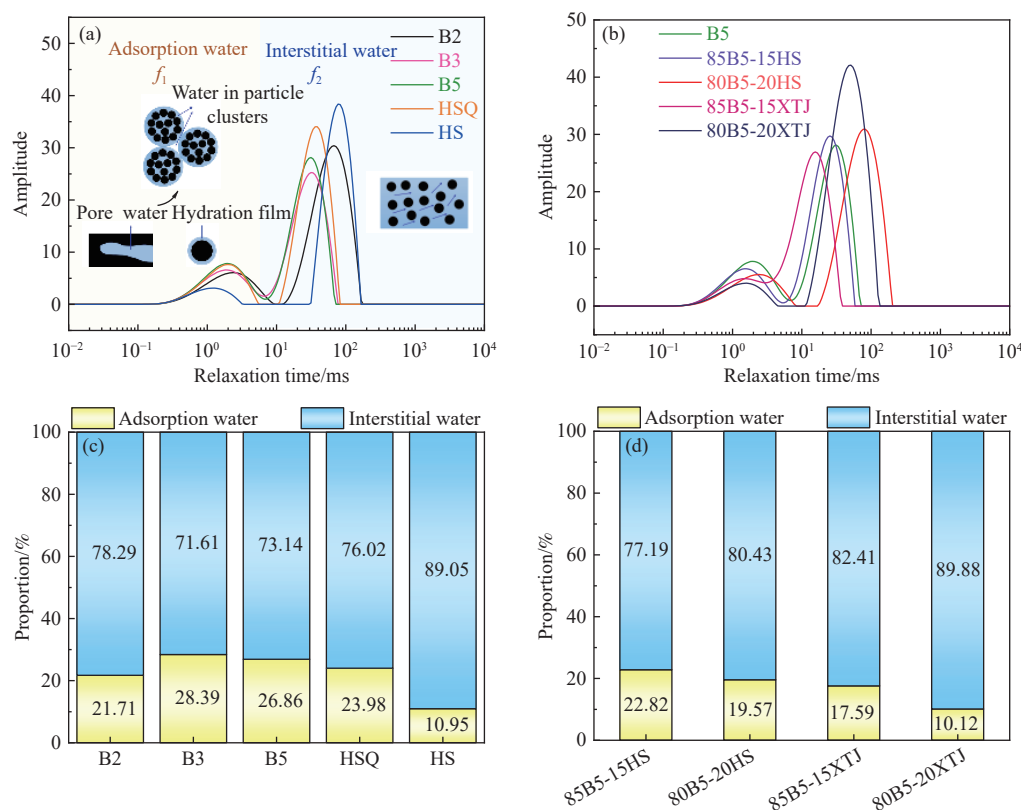


图 8 煤/混合样的接触角: 无分散剂(a)和分散剂改性(b)

Fig. 8 Contact angles of coal and mixed samples: without dispersant (a) and with dispersant modification (b)

图 9 水煤浆的横向弛豫时间(τ_2)谱图(a)、(b)及不同状态水的占比(c)、(d)Fig. 9 Transverse relaxation time (τ_2) spectrum (a), (b) and water fractions by state in CWS (c), (d)

由图 8(a) 可知, B2、B3、B5、HSQ 及 HS 的接触角分别为 93.4° 、 80.9° 、 83.3° 、 85.6° 和 116.1° , 即各煤种均疏水。添加萘系分散剂后, 相应的接触角分别减小至 52.8° 、 64.6° 、 65.3° 、 54.0° 及 37.7° (图 8(b)), 表明分散剂对增强煤样的润湿性有积极作用^[52], 这是由于萘环结构与煤的芳香环形成 π - π 相互作用, 亲水性磺酸盐基团定向排列并形成水化膜, 有效提高煤的表面张力, 使得煤表面的接触角降低。其中, HS 的接触角下降最多, 降低了 78.4° , 源于其含氧官能团少(图 5), 煤表面疏水性强(图 8(a)), 芳香缩合程度高(图 2), 有利于分

散剂在颗粒表面的吸附^[53]。B3 和 B5 表面极性官能团含量更为丰富(图 5), 且芳香缩合程度低, 煤表面的吸附位点易被水分子占据, 导致分散剂的作用较小^[52], 对煤颗粒的分散效果相应较弱。此外, 分散剂的亲水基团可能会与煤的亲水基团作用, 造成分散剂的反向吸附^[54], 进一步降低分散剂分散效果, 这也是 B3 和 B5 易形成团簇, 稳定性差的原因。B5 中加入 HS/XTJ 后, 接触角显著减小(图 8(b)), 源于两者强化了分散剂在 B5 颗粒表面的吸附作用, 使水煤浆中自由水的比例增加, 于煤浆表观黏度的降低和流动性的提高有利。

采用低场核磁测定煤浆浓度为 57% 时体系中水的分布, 根据峰面积占比计算得到吸附水(f_1)、间隙水(f_2)和自由水(f_3)^[55]的比例, 结果见图 9。无论是单一原料(图 9(a)), 还是混配原料(图 9(b)), 煤浆均出现吸附水和间隙水两个峰, 未检测出自由水^[55]。从图 9(c)可知, 间隙水含量大小排序为: HS (89.05%) > B2 (78.29%) > HSQ (76.02%) > B5 (73.14%) > B3 (71.61%), 间隙水含量越多, 在剪切力作用下, 起流动作用的水含量越高, 因此, HS 制得煤浆的表观黏度低, 流动性好。此外, B2、B3、B5、HSQ 和 HS 五种煤 f_2 峰中心对应的弛豫时间分别为 67.9、32.5、31.2、40.1 和 85.6 ms, 即 HS 的弛豫时间最长, 说明其间隙水的自由度最高^[56], 这也是 HS 更易流动、浆体析水率高的原因。煤表面含氧官能团含量的差异导致浆体中吸附水含量的不同, B3 和 B5 制得煤浆中相当一部分水受煤表面含氧官能团氢键的限制, 导致两者的吸附水占比高(图 9(c)), 水化膜较厚。

B5 中加入 15% 的 HS 或 XTJ, 吸附水的相对含量由 26.86% 分别降至 22.82% 和 17.59%, 加入量为 20% 时, 该值进一步降低至 19.57% 和 10.12%, 源于两者疏水性强(图 8), 与 B5 的相互作用可削弱 B5 颗粒与水分子之间的作用力, 水分子状态由吸附水转化为间隙水。弛豫时间可反映水分子的自由度, HS/XTJ 加入量为 15% 时, 间隙水峰中心均有左移趋势, 弛豫时间由 31.2 ms 降至 26.0 和 15.9 ms, 间隙水的自由度降低, 归因于两者与 B5 颗粒之间的相互作用, 破坏 B5 颗粒团簇后, 与 B5 颗粒形成独特的三维网络结构, 使水分子在静置浆体中的运动受限制。当两者的加入量达到 20% 时, 弛豫时间增大至 50.4 和 80.9 ms, 此时, 两者与 B5 的作用增强, 覆盖 B5 表面的含氧官能团程度加剧, 进一步促进分散剂作用于 B5 表面, B5 的分散度提高, 团聚作用减弱, 团簇尺寸减小, 水分子自由度提高, 作用机制见图 10。

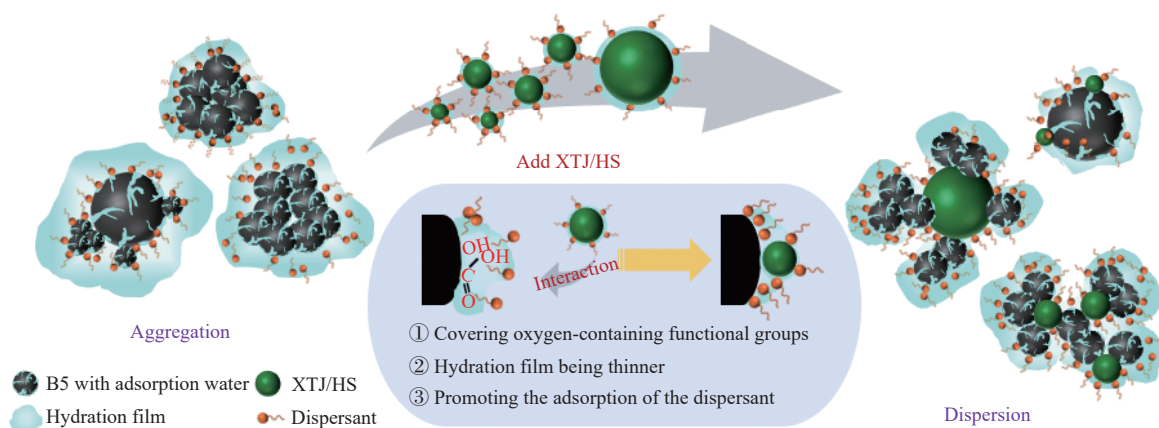


图 10 混配制浆作用机制示意图
Fig. 10 Co-slurrying mechanism of blended raw materials

3 结 论

HS 和 XTJ 的碳骨架结构以 2-3 环为主, 缩合程度高, 结构致密, 同时含氧官能团极少, 化学滴定的总亲水性官能团含量分别为 0.148 和 0.063 mmol/g。B2、B3、B5 和 HSQ 四种煤芳香结构主要为苯环和萘环, B3 (1.272 mmol/g) 和 B5 (1.228 mmol/g) 含氧官能团高于 B2 (0.985 mmol/g) 和 HSQ (1.140 mmol/g), 其中, B3 和 B5 亲水性较强的羧基和酚羟基较多, 四种表征手段均得出 B3 和 B5 的疏水结构较少, 亲水基团丰富, 从接触角的结果进一步印证了五种煤样的疏水性程度: HS (116.1°) > B2 (93.4°) > HSQ (85.6°) > B5

(83.3°) > B3 (80.9°)。

不同原料的成浆性能受原料组成结构的影响较大。HS 的成浆性能最好, 表观黏度为 858 mPa·s 时, 浓度高达 70.98%, 明显高于 B2 (59.73%)、B3 (56.65%)、B5 (56.80%) 和 HSQ (58.71%) 四种煤的最大成浆浓度。在浓度均为 57% 时, B3 和 B5 的表观黏度高于 B2、HSQ 和 HS, 其值超过 1300 mPa·s, 且流动性差, 存在沉淀情况, 而 XTJ 单独制浆时无法形成稳定浆体。当 B5 中添加 20% 的 HS/XTJ 后, 最大成浆浓度提高约 2.4%, 浓度为 57% 时, 表观黏度由 1332 mPa·s 降为 769/855 mPa·s, 流动性均提升至 A⁺, 稳定性

提高。

不同原料制浆时, 浆体的水分布和分散剂在原料表面作用效果存在差异。从接触角和低场核磁结果表明, B3 和 B5 的吸附水含量最高, 两者水化膜过厚; 添加萘系分散剂后, B2、B3、B5、HSQ 及 HS 的接触角分别减小了 40.6°、16.3°、18.0°、31.6°及 78.4°, 表明分散剂在 HS 的表面表现出更强的吸附能力。B5 中加入 20%HS/XTJ 后, 接触角进一步降低, 吸附水也由 26.86% 降低至 19.57% 和 10.12%, 水化膜变薄, 表明 HS/XTJ 的引入有利于强化分散剂在 B5 表面的吸附作用, 实现 B5 颗粒的有效分散。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突

参考文献

- [1] 卞正富, 张益东, 王猛, 等. 新疆煤炭资源开发潜力与开发策略[J]. 煤炭学报, 2024, 49(2): 967–977.
(BIAN Zhengfu, ZHANG Yidong, WANG Meng, et al. Research on the potential and strategy for coal resources exploitation in Xinjiang[J]. J China Coal Soc, 2024, 49(2): 967–977.)
- [2] 种峻楷, 胡广超, 高建明, 等. 面向未来“双碳”形势下低阶煤高值化利用研究进展与思考[J]. 工程科学学报, 2025, 47(4): 884–896.
(ZHONG Junkai, HU Guangchao, GAO Jianming, et al. Research progress and new thoughts for high-value utilization of low-rank coal according to the future “dual-carbon” policy[J]. Chin J Eng, 2025, 47(4): 884–896.)
- [3] 谢克昌. 新型能源体系发展背景下煤炭清洁高效转化的挑战及途径[J]. 煤炭学报, 2024, 49(1): 47–56.
(XIE Kechang. Develop new energy system and promote clean and efficient conversion of coal[J]. J China Coal Soc, 2024, 49(1): 47–56.)
- [4] 宋旭东, 郭庆华, 龚岩, 等. 气流床撞击流水煤浆气化火焰光谱辐射特性实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(2): 465–471.
(SONG Xudong, GUO Qihua, GONG Yan, et al. Chemiluminescence characteristics of coal-water slurry impinging flames in bench-scale entrained flow gasifier[J]. Spectrosc Spectral Anal, 2020, 40(2): 465–471.)
- [5] 高增林, 张乾, 高晨明, 等. 水煤浆煤气化粗渣水流分级提炭分质[J]. 化工进展, 2024, 43(3): 1576–1583.
(GAO Zenglin, ZHANG Qian, GAO Chenming, et al. Extraction and separation of carbon from coal water slurry gasification coarse slag by waterflow classifier[J]. Chem Ind Eng Prog, 2024, 43(3): 1576–1583.)
- [6] 崔长颖, 章磊, 刘美佳, 等. 水煤浆气化炉协同处理过程中有机物排放特征——以多环芳烃和二噁英为例[J]. 中国环境科学, 2024, 44(9): 5053–5062.
(CUI Changhao, ZHANG Lei, LIU Meijia, et al. Release characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins during co-processing multi-source organic wastes in a coal-water slurry gasifier[J]. China Environ Sci, 2024, 44(9): 5053–5062.)
- [7] MA C, LI X, LYU J, et al. Study on characteristics of coal gasification fine slag-coal water slurry slurring, combustion, and ash fusion[J]. Fuel, 2023, 332: 126039.
- [8] 陈继远, 赵辉, 许建良, 等. 基于颗粒粒径分布调控的新疆准东煤水煤浆成浆性研究[J]. 煤炭学报, 2025, 50(S1): 534–542.
(CHEN Jiyuan, ZHAO Hui, XU Jianliang, et al. Study on the slurry properties of Xinjiang Zhundong coal water slurry controlled by particles size distribution[J]. J China Coal Soc, 2025, 50(S1): 534–542.)
- [9] MA C, ZHANG W, LI Z, et al. Study on the slurry characteristics and surface microscopic interactions mechanism of diesel modified low-rank coal[J]. J Mol Liq, 2024, 398: 124237.
- [10] 张国庆, 杜善周, 黄涌波, 等. 水煤浆制备工艺现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(5): 133–142.
(ZHANG Guoqing, DU Shanzhou, HUANG Yongbo, et al. Current situation and development trend of coal water slurry preparation technology[J]. Clean Coal Technol, 2023, 29(5): 133–142.)
- [11] PARK J H, LEE Y J, JIN M H, et al. Enhancement of slurryability and heating value of coal water slurry (CWS) by torrefaction treatment of low rank coal (LRC)[J]. Fuel, 2017, 203: 607–617.
- [12] YAO D, ZHAO H, CHEN Z, et al. Preparation of high concentration coal water slurry with good fluidity based on preferentially modified ultrafine particle under three-peak grading[J]. Int J Coal Prep Util, 2023, 43(10): 1812–1827.
- [13] ZHANG W, LUO J, HUANG Y, et al. Synthesis of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation[J]. Fuel, 2019, 262: 116576.
- [14] HU S, LI J, LIU K, et al. Comparative study on distribution characteristics of anionic dispersants in coal water slurry[J]. Colloids Surf A, 2022, 648: 129176.
- [15] LIU X, WANG S, LIU N, et al. Progress of dispersants for coal water slurry[J]. Molecules, 2023, 28(23): 7683.
- [16] SHUAI W, WANG S, SUN T, et al. Improving the steric hindrance effect of linear sulfonated acetone-formaldehyde dispersant and its performance in coal-water slurry[J]. RSC Adv, 2022, 12(55): 35508–35516.
- [17] ZHOU F, CHENG J, LIU J, et al. Activated carbon and graphite facilitate the upgrading of Indonesian lignite with microwave irradiation for slurryability improvement[J]. Fuel, 2016, 170: 39–48.
- [18] 吴君宏. 褐煤水热提质改善水煤浆的成浆性、流变性和稳定性的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(3): 271–278.
(WU Junhong. Hydrothermal dewatering of lignite to improve the slurry-ability, rheology, and stability of coal-water slurry[J]. J Fuel Chem Technol, 2019, 47(3): 271–278.)
- [19] GU S, XU Z, REN Y, et al. Effect of lignite semi-coke on lignite microwave upgrade and its slurryability[J]. Energ

Source Part A, 2023, 45(3): 6442–6455.

- [20] GU S, XU Z, REN Y, et al. An approach for upgrading lignite to improve slurryability: Blending with direct coal liquefaction residue under microwave-assisted pyrolysis[J]. *Energy*, 2021, 222: 120012.
- [21] WANG R, MA Q, YE X, et al. Preparing coal slurry from coking wastewater to achieve resource utilization: Slurrying mechanism of coking wastewater–coal slurry[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 650: 1678–1687.
- [22] ZHANG W, MA C, LI Z, et al. Study on slurry forming performance and slurry combustion characteristics of diesel modified coal[J]. *Adv Powder Technol*, 2024, 35(10): 104619.
- [23] LI G, MAO L, ZHANG L, et al. Synergetic mechanism between corn stalk biochar and coal pulping in coal-water slurry[J]. *Chin J Chem Eng*, 2025.
- [24] JIANG X, CHEN S, CUI L, et al. Eco-friendly utilization of microplastics for preparing coal water slurry: Rheological behavior and dispersion mechanism[J]. *J Clean Prod*, 2022, 330: 129881.
- [25] FENG L, YUAN C, MAO L, et al. Water occurrence in lignite and its interaction with coal structure[J]. *Fuel*, 2018, 219: 288–295.
- [26] 孔令坡, 吴艳, 马博文. 非离子表面活性剂疏水尾链构型与低阶煤煤尘润湿性的关系[J]. *洁净煤技术*, 2024, 31(S2): 1–6.
(KONG Lingpo, WU Yan, MA Bowen, et al. Relationship between hydrophobic tail chain configuration of nonionic surfactant and wettability of low rank coal dusts[J]. *Clean Coal Technol*, 2024, 31(S2): 1–6.)
- [27] WANG F, TAN B, ZAN X, et al. Molecular simulation study of microstructural evolution during low-temperature oxidation of coal[J]. *Energy*, 2024, 290: 130054.
- [28] YAN J, LEI Z, LI Z, et al. Molecular structure characterization of low-medium rank coals via XRD, solid state ^{13}C NMR and FTIR spectroscopy[J]. *Fuel*, 2020, 268: 117038.
- [29] LV T, FANG M, ZENGX, et al. Carbon structure of coal from the CP/MAS ^{13}C NMR spectra: Effect of contact time and potential quantitative modification[J]. *Energy Fuels*, 2024, 38(5): 3740–3754.
- [30] 徐芳, 刘辉, 王擎, 等. 霍林河褐煤化学结构特性的 ^{13}C NMR 与 FTIR 对比分析[J]. *化工学报*, 2017, 68(11): 4272–4278.
(XU Fang, LIU Hui, WANG Qing, et al. Comparison of Huolinhe lignite structural features by using ^{13}C NMR & FTIR techniques[J]. *CIESC J*, 2017, 68(11): 4272–4278.)
- [31] GUO S, GENG W, YUAN S, et al. Understanding the molecular structure of Datong coal by combining experimental and computational study[J]. *J Mol Struct*, 2023, 1279: 135035.
- [32] SUN Z, LI K, BU Y, et al. Molecular insights into bituminous coals pyrolysis: A combined study using spectroscopic techniques, thermogravimetric-mass spectrometry and ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. *Energy*, 2025, 315: 134442.
- [33] ZHOU Y, ALBIJANIC B, WANG Y, et al. Characterizing surface properties of oxidized coal using FTIR and contact angle measurements[J]. *Energy Source Part A*, 2018, 40(12): 1559–1564.
- [34] HE X, MA Y, MO W, et al. FTIR-based study on the effect of deashing on the molecular structure of Hefeng sub-bituminous coal and its liquefaction residue[J]. *Energy Source Part A*, 2022, 44(4): 10395–10408.
- [35] SONG Q, ZHAO H, JIA J, et al. Effects of demineralization on the surface morphology, microcrystalline and thermal transformation characteristics of coal[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2020, 145: 104716.
- [36] FAN Z, ZHONG M, DAI Z, et al. Correlation between the structure of low-rank coal and its yield and characteristics of thermal dissolution extracts[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2024, 179: 106476.
- [37] WANG J, WEI L, WU P, et al. Preparation of semicokes by medium-low temperature pyrolysis of long flame coal and their adsorption performance on sodium lignin sulfonate dispersant for high concentration coal water slurry[J]. *J Dispersion Sci Technol*, 2021, 42(11): 1610–1622.
- [38] 张肖阳, 周滨选, 安东海, 等. 升温速率对淮东褐煤热解特性及煤焦孔隙结构的影响[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(2): 604–610.
(ZHANG Xiaoyang, ZHOU Binxuan, AN Donghai, et al. Effect of heating rate on pyrolysis characteristics and char structure of Zhundong lignite coal[J]. *J China Coal Soc*, 2019, 44(2): 604–610.)
- [39] JIA T, LI X, QU G, et al. FTIR characterization of chemical structures characteristics of coal samples with different metamorphic degrees[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2021, 41(11): 3363–3369.
- [40] LI B, ZHANG W, XIE Z, et al. FTIR and XRD microscopic characterisation of coal samples with different degrees of metamorphism[J]. *J Mol Struct*, 2024, 1309: 138270.
- [41] WAN H, HU X, LUUKKANEN S, et al. Improving the low-rank coal flotation performance using a novel collector prepared by hot melting of plastic waste into diesel[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 300: 121883.
- [42] LIU J, JIANG X, CAO Y, et al. Exploring the effect of oxygen-containing functional groups on the water-holding capacity of lignite[J]. *J Mol Model*, 2018, 24(6): 130.
- [43] JIANG B, ZHOU Y, JI B, et al. Investigation on the effect of functional groups on the wettability of coal dust: Experiments and theoretical validation[J]. *Fuel*, 2023, 351: 128987.
- [44] LIU J, WANG S, LI N, et al. Effects of metal ions in organic wastewater on coal water slurry and dispersant properties[J]. *Energy Fuels*, 2019, 33(8): 7110–7117.
- [45] DU L, ZHANG G, HU S, et al. Upgrade of low rank coal by using emulsified asphalt and its application for preparation of coal water slurry with high concentration[J]. *J Disper Sci Technol*, 2023, 44(6): 901–910.
- [46] CHEN X, LV J, FAN C, et al. The effect of functional ionic liquids on the microstructure and wettability of coals with different metamorphic degrees[J]. *Fuel*, 2023, 352: 129047.

- [47] ZHU H, YANG Z, YAO Y, et al. Preparation of the modified sludge-semi-coke water slurry and analysis of its slurring performance and mechanism[J]. *Powder Technol*, 2023, 413: 118039.
- [48] QIU H, WU B, DENG J, et al. Insight into the self-aggregation behavior of lignite and anthracite in water: Atomic-level research using experiments and molecular dynamics simulations[J]. *J Mol Liq*, 2022, 357: 119099.
- [49] XIE Y, SUN D, PAN S, et al. Evaluating the influence of coal particle size gradation on the properties of coal-water slurry[J]. *Powder Technol*, 2024, 435: 119431.
- [50] AMIN N, TAHIR M S, SALEEM M, et al. Rheological improvement in performance of low-rank coal-water slurries using novel cost-effective additives[J]. *Asia-pac J Chem Eng*, 2020, 15(1): e2400.
- [51] 严敏, 岳敏, 林海飞, 等. 中低阶煤官能团对煤润湿性影响试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 103–113.
(YAN Min, YUE Min, LIN Haifei, et al. Experimental study on the influence of middle and low rank coal functional groups on coal wettability[J]. *Coal Sci Technol*, 2023, 51(5): 103–113.)
- [52] HU S, JIANG F, LI J, et al. Understanding the adsorption behaviors of naphthalene sulfonate formaldehyde in coal water slurry[J]. *Colloids and Surfaces A: Colloid Surface A*, 2021, 628: 127245.
- [53] CHU R, LI Y, MENG X, et al. Research on the slurring performance of coal and alkali-modified sludge[J]. *Fuel*, 2021, 294: 120548.
- [54] ZHOU L, WANG C, LI H, et al. Design and evaluation of a novel dispersant with “surface-to-surface” adsorption function for preparing low-rank coal water slurry[J]. *Colloid Surface A*, 2023, 677: 132357.
- [55] 龙海潮, 夏建新, 曹斌. 基于低场核磁共振技术的水煤浆水分状态与定量分析[J]. 泥沙研究, 2018, 43(3): 44–49.
(LONG Haichao, XIA Jianxin, CAO Bin, et al. Quantitative analysis on water status in coal-water slurry based on low field nuclear magnetic resonance technology[J]. *J Sediment Res*, 2018, 43(3): 44–49.)
- [56] ZHANG Y, XU Z, LIU D, et al. The influence of water occurrences in CWSs made of lignite and bituminous coal on slurring performances[J]. *Powder Technol*, 2022, 398: 117150.

作者简介:



李雯(2000), 硕士研究生, 研究方向为水煤浆分散剂研制, 2843861852@qq.com。



刘洋(1991), 博士, 副教授, 研究方向为含碳资源热化学转化及反应器结构优化, liu_yang0517@126.com。



钟梅(1981), 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为低阶煤热转化与油品高值化, zhongmei0504@126.com。