

李得第,刘建忠,张伟明,等. 兰炭废水水煤浆成浆特性及添加剂对比研究[J]. 煤炭转化,2020,43(6):40-47. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202006006.

LI Dedi,LIU Jianzhong,ZHANG Weiming, *et al.* Comparative Study on Slurry Property and Additives of Coal Water Slurry Prepared from Blue Coke Wastewater[J]. Coal Conversion,2020,43(6):40-47. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202006006.

兰炭废水水煤浆成浆特性及添加剂对比研究*

李得第¹ 刘建忠¹ 张伟明² 翁国柱¹ 王建斌¹ 曹欣玉¹

(1. 浙江大学能源工程学院,能源清洁利用国家重点实验室,310027 杭州;

2. 深圳市达翔环境水务科技有限公司,518000 广东深圳)

摘 要 采用水煤浆技术处理和回用兰炭废水,分别将神木煤与去离子水或兰炭废水用 MF, ZDS-1, NNO 和 AES 四种添加剂制备水煤浆,研究样品的成浆性、流变性和稳定性,通过不同组别样品对比,分析兰炭废水对成浆性能的影响和添加剂的适配性。结果表明:兰炭废水水煤浆最大成浆质量分数比去离子水水煤浆最大成浆质量分数降低,根据添加剂的种类,质量分数降低 0.62%~0.87%,但成浆质量分数仍在 60% 以上,达到工业应用要求;兰炭废水水煤浆具有更显著的假塑体特性,有利于工业运输、雾化和燃烧;兰炭废水可以降低水煤浆析水率,提高稳定性;兰炭废水会使不同添加剂成浆效果发生变化,对比其他三种添加剂的兰炭废水水煤浆,ZDS-1 添加剂受兰炭废水影响最小,成浆效果较好,且制备的水煤浆具有相对较好的流变性和稳定性。

关键词 水煤浆,兰炭废水,废水回用,成浆性能,添加剂

中图分类号 TQ536

DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202006006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引 言

兰炭是一种具有较高比电阻及化学活性的炭素材料,广泛应用于化工冶炼行业。自我国工业和信息化部将兰炭产业列入 2008 年发展指导目录以来,我国的兰炭产业迅速发展^[1],兰炭废水的产生量也在不断增大,据统计,一个年产 60 万 t 的兰炭厂,每天产生的废水约为 120 m³^[2]。目前在工业上对兰炭废水的处理主要借鉴焦化废水处理的方法,即先进行物化预处理,再进行生化处理,然后进行深度处理和中水回用处理^[3],需要较多的处理步骤和复杂的工艺,效率低且成本高^[4]。不仅如此,在煤化工废水近零排放政策的影响下,兰炭废水处理要求还在进一步提高^[5]。

采用水煤浆技术处理高浓度工业废水,在制备能源的同时可实现简便、高效的废物处理和再利用^[6]。然而,利用水煤浆技术处理高浓度的兰炭废水的研究仍较少,谢欣馨^[7]采用兰炭废水制备水煤

浆,指出兰炭废水可使水煤浆黏度上升,稳定性改善;李健等^[8]则研究了粒度配比、浆体温度等对兰炭废水水焦浆的黏度和流动性的影响。但目前对兰炭废水成浆特性和常用添加剂的适配性均未进行系统深入的研究,对其成浆机理缺乏分析和探究。因此,本研究针对去离子水和兰炭废水,分别采用 4 种添加剂,进行 8 组样品的成浆性、流变性和稳定性的系统分析,并通过不同组之间的对比,分析兰炭废水对成浆性能的影响和常用添加剂的适配性,为实现水煤浆技术处理兰炭废水提供更加完善的数据和经验。

1 实验部分

1.1 实验样品

1.1.1 煤样

实验选取神木煤作为样品煤,煤样的工业分析及元素分析结果见表 1。神木煤产自陕西神府煤

* 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600505)。

第一作者:李得第,博士生,E-mail:11627029@zju.edu.cn

收稿日期:2020-05-09;修回日期:2020-06-23

田,具有低灰、低硫、高发热量、高化学活性的特点,储量丰富,产量较大,因而广泛应用于煤化工行

业^[9]。采用神木煤研究兰炭废水水煤浆特性,对工程实际具有较大指导意义。

表 1 神木煤的工业分析及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Shenmu coal

Proximate analysis(ad) w/%				Q _{ad} /(MJ·kg ⁻¹)	Ultimate analysis(ad) w/%				
M	A	V	FC		C	H	N	S _t	O
11.81	4.51	29.06	54.62	27.18	73.02	3.98	0.83	0.22	5.63

使用破碎机将大块原煤简单破碎,然后将煤样置于钢球磨煤机中磨制 6 h,取出煤粉放入专用密封袋中备用。取 2 g 左右煤粉于分散溶液中分散后,放入激光粒度分析仪(BT-9300ST 型,丹东百特仪器有限公司制造)中测试 3 min,测试数据见图 1。由图 1 可知,煤样粒度在 10 μm~20 μm 和 60 μm~80 μm 两个区域有集中分布,煤样的体积平均粒径为 40.77 μm,中位径为 25.34 μm,符合制浆要求。

1.1.2 兰炭废水水样

采用神木某工业园区兰炭厂产生的兰炭废水作为制浆用水,水质检测数据见表 2。由表 2 可知,兰炭废水的 COD 和氨氮质量浓度高,BOD₅ 和 COD 的比值远小于 0.3,可生化性较差^[10],不达标的废水

直接排放将会对环境造成严重破坏。

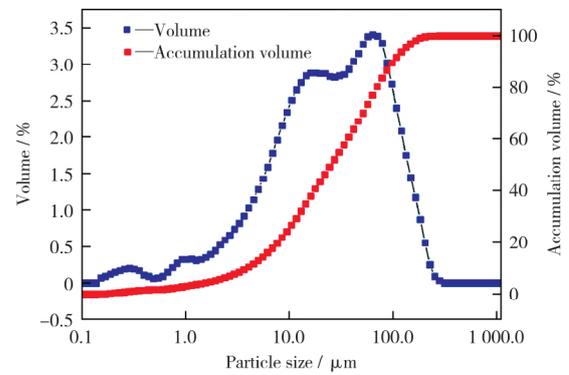


图 1 神木煤粉磨样粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of Shenmu pulverized coal

表 2 兰炭废水主要成分含量

Table 2 Main components of blue coke wastewater

pH value	ρ(NH ₃ -N)/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	ρ(sodium)/(mg·L ⁻¹)	ρ(sulfate)/(mg·L ⁻¹)	ρ(total nitrogen)/(mg·L ⁻¹)
8.8	1.08×10 ³	8.20×10 ⁴	4.52×10 ³	1.15×10 ³	821	5.16×10 ³

1.1.3 添加剂

实验选取的添加剂为制备水煤浆常用的亚甲基双萘磺酸钠(NNO)、甲基萘磺酸钠的甲醛缩合物(MF)及脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES),以及浙江大学针对废水水煤浆研发的 ZDS-1 复配添加剂(以上三种添加剂复配而成),添加比例为制浆煤粉质量的 0.6%。

1.2 实验方法

1.2.1 水煤浆制备

实验使用干法制浆技术:首先,根据水煤浆的预设质量分数计算煤粉、去离子水、兰炭废水和添加剂的质量;然后,在烧杯中将添加剂与去离子水或兰炭废水混合,在添加剂溶解后,加入煤粉,并使用电动搅拌机以 1 000 r/min 的速度搅拌 15 min;最后,将混合物放置 5 min 以释放在搅拌过程中带入浆料的空气并测定水煤浆性质。

1.2.2 水煤浆成浆性和流变性及其稳定性测定

水煤浆表观黏度和流变特性采用哈克黏度计(HAAKE VT550)测定,在测量筒中加入需测试的

样品,并开启恒温水浴保持温度在(20±0.1)℃,在剪切速率由 0 s⁻¹升至 100 s⁻¹期间,每隔 3 s 记录一次实验数据,共记录 100 组数据;在剪切速率为 100 s⁻¹时,每隔 30 s 记录一组实验数据,共记录 10 次。浆体的特征黏度定义为浆体在剪切速率为 100 s⁻¹时表现出的表观黏度值。本实验中浆体特征黏度指剪切速率为 100 s⁻¹时所记录的 10 组数据的平均值。

水煤浆质量分数采用干燥箱干燥法进行测量:将适量水煤浆样品放置于测量容器中称重,于干燥箱中(105±2)℃恒温干燥 1 h~2 h,取出干燥后样品称重并计算两次质量差值,即可得到样品的质量分数。

水煤浆稳定性采用比较样品析水率的方法进行评价:将不同水煤浆样品密封储存,并统一放置在恒温恒湿箱中,一周后测量样品上部析水质量,析水质量占水煤浆原始水质量的百分比即为样品析水率。

2 结果与讨论

2.1 去离子水水煤浆及兰炭废水水煤浆的成浆特性水煤浆的最大成浆质量分数是水煤浆特征黏度

为 $1\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 时的质量分数。采用不同添加剂制备的去离子水水煤浆和兰炭废水水煤浆的最大成浆质量分数见表 3, 特征黏度和质量分数之间的关系见图 2。

表 3 水煤浆的最大成浆质量分数

Table 3 Maximum slurry mass fraction of different coal water slurries

Additive	Maximum slurry mass fraction/%		Difference of maximum slurry mass fraction between two kinds of slurries/%
	Coal deionized water slurry	Coal blue coke wastewater slurry	
AES	60.88	60.23	0.65
MF	61.25	60.48	0.77
NNO	61.39	60.52	0.87
ZDS-1	61.63	61.01	0.62

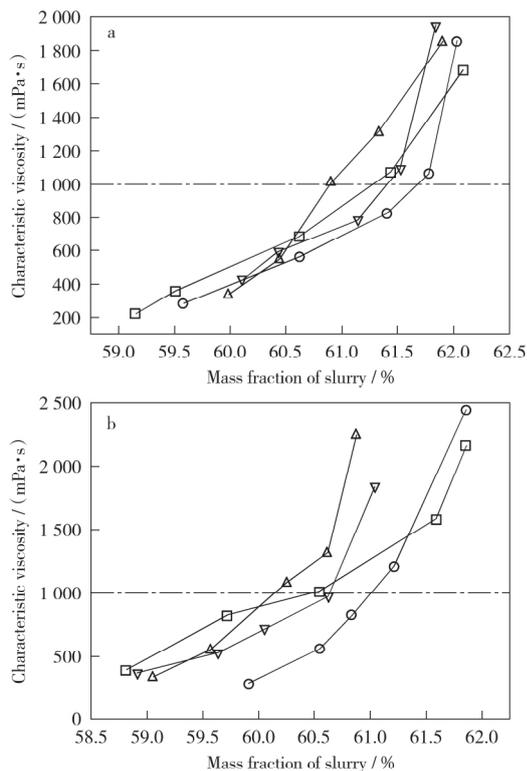


图 2 去离子水水煤浆和兰炭废水水煤浆特征黏度-质量分数特性曲线

Fig. 2 Relationship between characteristic viscosity and mass fraction of coal deionized water slurry and coal blue coke wastewater slurry

a—Coal deionized water slurry; b—Coal blue

coke wastewater slurry

□—MF; ○—ZDS-1; △—AES; ▽—NNO

由图 2 可知, 所有水煤浆样品均遵循以下规律: 当水煤浆的质量分数升高时, 其黏度也不断增大。这是由于当水煤浆质量分数增加时, 固体质量分数增加, 固体颗粒之间相互碰撞的几率增加, 摩擦阻力增大, 同时固体质量分数的增加意味着浆体中起润

滑作用的自由水的减少, 浆体的黏度增大^[11]。对于不同水煤浆样品之间黏度-质量分数特性的差异, 对比分析如下。

相同添加剂情况下, 对比废水水煤浆与去离子水水煤浆成浆质量分数, 分析废水对成浆性的影响: 均采用 AES 添加剂时, 与去离子水水煤浆相比, 兰炭废水水煤浆最大成浆质量分数降低 0.65% ; 均采用 MF 添加剂时, 兰炭废水水煤浆最大成浆质量分数相对降低 0.77% ; 均采用 NNO 添加剂时, 兰炭废水水煤浆最大成浆质量分数相对降低 0.87% ; 均采用 ZDS-1 添加剂时, 兰炭废水水煤浆最大成浆质量分数相对降低 0.62% 。综上可知, 兰炭废水对成浆起主导作用, 导致水煤浆的成浆性略有下降。由表 2 可知, 兰炭废水中含有大量的氨氮和金属离子, 相关研究表明, 高浓度的氨氮^[12]和阳离子^[13]不利于水煤浆成浆, WANG et al^[14]研究指出, 当氨氮、钠离子和钙离子质量浓度分别由 $0\ \text{mg/L}$ 提升至 $3\ 000\ \text{mg/L}$ 时, 水煤浆黏度分别提升 $194.8\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, $50.7\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 和 $560.2\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, 且随着质量浓度继续提升, 黏度增速加快, 说明兰炭废水中的氨氮和金属阳离子会对成浆性产生不利影响, 类型不同对黏度的影响程度不同, 钠离子影响相对较小, 氨氮和钙离子则在 $0\ \text{mg/L}\sim 3\ 000\ \text{mg/L}$ 质量浓度范围内导致水煤浆表观黏度较快提升。这是由于煤颗粒表面通常带负电, 而阳离子与带负电的区域结合时会降低负极性, 导致煤颗粒之间的静电排斥力降低, 颗粒聚集, 同时水分子会通过阳离子的离子键吸附在煤颗粒表面从而减少了水煤浆中的自由水含量, 不利于成浆。也有研究^[15]定量分析了氨氮对成浆性的影响, 指出氨氮通过影响溶液 pH 值改变成浆性, 对于本研究 pH 值确定的废水而言, 氨氮作为阳离子是不利的。LIU et al^[16]研究了金属离子对有机废水水煤浆成浆特性的影响, 发现部分金属离子可吸附在煤颗粒的表面改变其表面特性, 导致水煤浆的黏度增加。此外, 废水中成分复杂的盐类和有机物可能阻碍添加剂与煤粒的结合或与添加剂发生反应使其失效, 造成废水水煤浆最大成浆质量分数降低^[17]。

相同水质情况下, 对比四种添加剂水煤浆的成浆质量分数, 分析其适配性: 四种添加剂中, 用 ZDS-1 添加剂制备的去离子水水煤浆和兰炭废水水煤浆最大成浆质量分数分别为 61.63% 和 61.01% , 均为四种添加剂中成浆效果最好的, 满足 GB/T 18855—2014 和 GB/T 31426—2015 对燃料和气化水煤浆的要求。均采用兰炭废水制浆时, 分析最大成浆质

量分数差可发现,用 NNO 添加剂制备的水煤浆质量分数相对下降最大,为 0.87%,而用 ZDS-1 添加剂制备的水煤浆质量分数相对下降最小,为 0.62%,用其他两种添加剂制备的水煤浆的质量分数下降幅度居中。出现这种情况的原因主要是除了煤质影响成浆质量分数之外,添加剂的分子结构特征与煤表面官能团的匹配性、废水中有机物对添加剂分子的影响均会改变水煤浆的成浆质量分数^[18]。因此,实验结果说明四种添加剂中,NNO 添加剂分散性能受兰炭废水的影响最大,而 ZDS-1 添加剂分散性能受兰炭废水影响最小,有利于制备废水水煤浆。

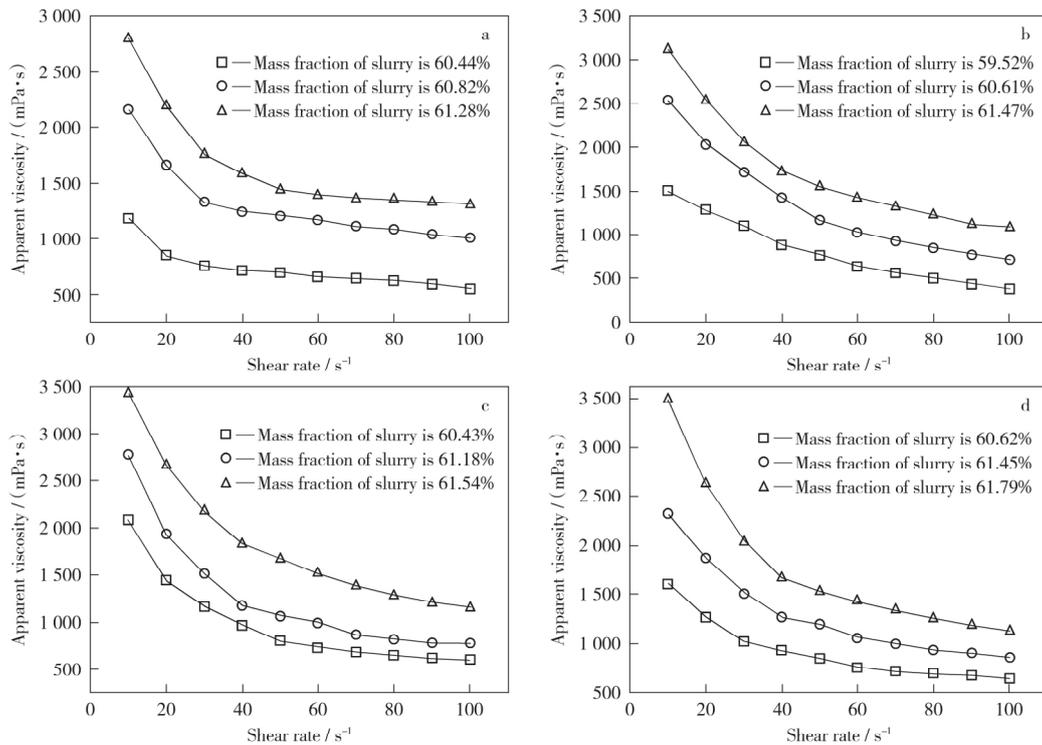


图 3 不同添加剂去离子水水煤浆的流变曲线

Fig. 3 Rheological curves of different additive types of coal deionized water slurries

a—AES;b—MF;c—NNO;d—ZDS-1

废水水煤浆假塑性特性均较为明显。一般而言,较低质量分数的水煤浆,由于固体质量分数较低,自由水较多,因而黏度较小,同时黏度也不会随剪切速率产生较大变化。随着浆体质量分数的增加,水煤浆均表现出更明显的剪切变稀特性,且随着质量分数进一步提高,假塑性流体特征就越明显,如 AES 添加剂去离子水水煤浆在质量分数为 60.44% 时的流变特性曲线接近水平,当质量分数提升至 61.28% 时,曲线出现明显的弯曲。分析其原因可知:水煤浆质量分数较低时,固含量较低,浆体体系中的水分主要以自由水的形式存在,搅拌剪切浆体,体系中的自由水也不会出现大量增加的现象,因此水煤浆质量

2.2 去离子水水煤浆及兰炭废水水煤浆的流变特性

为更好地应用在工业生产过程中,要求水煤浆具有剪切变稀的假塑性特性,从而有利于泵送、管道运输和雾化燃烧,因此测试水煤浆流变性具有重要意义。不同添加剂去离子水水煤浆和兰炭废水水煤浆的流变曲线分别见图 3 和图 4。由图 3 和图 4 可知,各水煤浆样品均不同程度地呈现出表观黏度随剪切速率提高而降低的特性,说明制备的兰炭废水水煤浆同去离子水水煤浆一样为假塑性流体。

由图 3 和图 4 还可知,去离子水水煤浆及兰炭

分数不高时,浆体黏度不会随着剪切速率的增加出现大的变化;当水煤浆质量分数升高到一定数值,煤颗粒密度增大,颗粒之间相互连接会形成“煤包水”的特征^[19],此时浆体体系中的自由水较少。当浆体受到剪切时,煤颗粒之间形成的结构被破坏从而释放大量的自由水,造成水煤浆随着剪切速率的增加黏度不断降低的现象。对于废水水煤浆而言,煤颗粒与废水的大分子有机物或金属离子之间会形成稳定的三维网络结构^[20],在该体系中自由水的占比则更少,当该结构受剪切破坏时,会释放更多的自由水,从而比去离子水水煤浆表现出更显著的剪切变稀特性。对于不同水煤浆样品之间流变特性的差

异,由于在相同水质中 ZDS-1 添加剂水煤浆流变曲线假塑性更明显,因此本部分讨论在均使用该添加

剂的情况下废水水煤浆及去离子水水煤浆的流变性,探究兰炭废水对水煤浆流变性的影响。

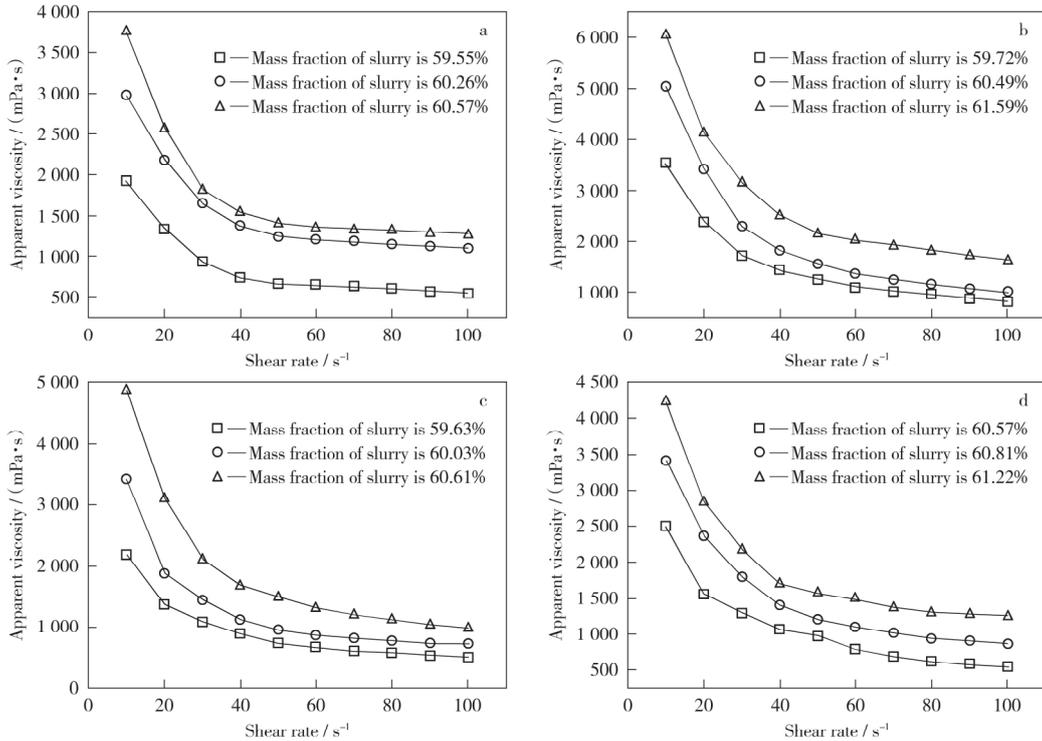


图 4 不同添加剂兰炭废水水煤浆流变曲线

Fig. 4 Rheological curves of different additive types of coal blue coke wastewater slurry

a—AES;b—MF;c—NNO;d—ZDS-1

对于四种添加剂水煤浆而言,在剪切速率由 10 s^{-1} 增加到 100 s^{-1} 时,兰炭废水水煤浆黏度降低幅度明显大于去离子水水煤浆黏度降低幅度,可见兰炭废水水煤浆具有更明显的假塑性特征。为进一步确定该结论,采用流变模型来分析水煤浆的流变特性:

$$\tau = K \times \gamma^n \quad (1)$$

式中: τ 为剪切应力,Pa; K 为稠度系数 ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$),当

K 越大时,浆体黏度越大; γ 是剪切速率, s^{-1} ; n 为流变指数,水煤浆的流体类型可用流变指数确定,当 $n=1$ 时,为牛顿流体;当 $n>1$ 时,为胀塑性;当 $n<1$ 时,为假塑性流体。

以 ZDS-1 添加剂制备的去离子水水煤浆和兰炭废水水煤浆为研究对象,计算流变模型拟合数据(见表 4)。由表 4 可知,水煤浆 n 值均小于 1,且随着 K 值增大, n 值逐渐降低,说明去离子水水煤浆和

表 4 添加剂为 ZDS-1 的水煤浆流变模型拟合参数

Table 4 Rheological model fitting parameters of coal water slurry with additive ZDS-1

Sample	Additive	Mass fraction of slurry/%	Characteristic viscosity/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	$K/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	n	R^2
Coal deionized water slurry	ZDS-1	60.62	638	2.459	0.757	0.998
		61.45	875	6.681	0.695	0.999
		61.79	1 120	8.932	0.589	0.996
Coal blue coke wastewater slurry	ZDS-1	60.57	536	3.914	0.593	0.994
		60.81	865	8.823	0.524	0.994
		61.22	1 250	11.365	0.472	0.993

兰炭废水水煤浆均为假塑性流体,且当浆体的质量分数提升时,假塑性特性也愈发显著。对比相似黏度下的去离子水水煤浆及兰炭废水水煤浆,兰炭废水水煤浆 K 值普遍更大, n 值普遍更小,如特征黏

度为 $865\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的兰炭废水水煤浆比特征黏度为 $875\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的去离子水水煤浆 K 值增大 2.142, n 值减小 0.171,说明兰炭废水使水煤浆表现出了更明显的假塑性特征,有利于工业应用。

2.3 去离子水水煤浆及兰炭废水水煤浆的稳定性

水煤浆是通过物理方法制备而成的固液两相混合物,属于粗分散体系,因而容易发生固液分离现象,较高的稳定性有利于水煤浆的储存、运输和利用,因此,稳定性是衡量水煤浆性能的一项重要指标。根据析水率判断水煤浆的稳定性,结果如图 5 所示。

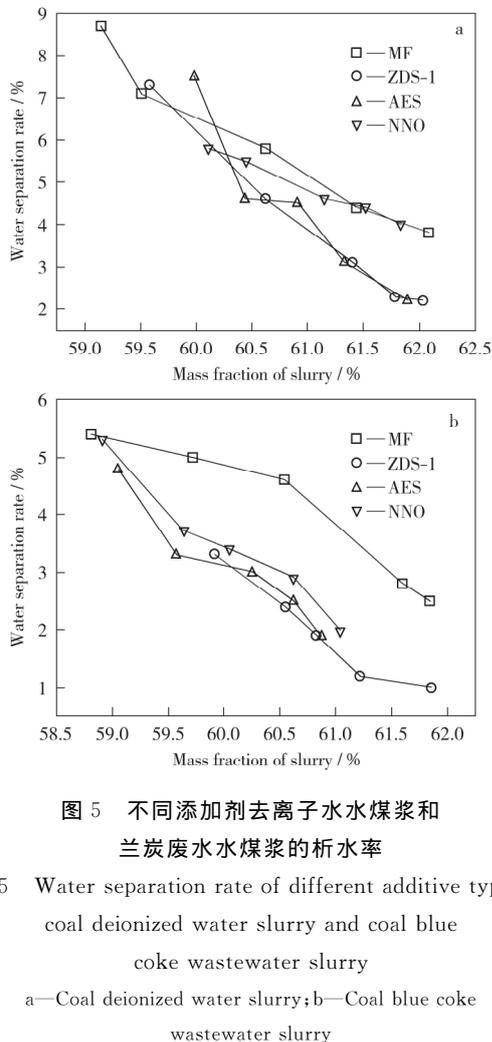


图 5 不同添加剂去离子水水煤浆和兰炭废水水煤浆的析水率

Fig. 5 Water separation rate of different additive types of coal deionized water slurry and coal blue coke wastewater slurry

a—Coal deionized water slurry; b—Coal blue coke wastewater slurry

由图 5 可知,对于所有水煤浆样品而言,随着水煤浆质量分数的增大,析水率均减小,说明质量分数提升有利于水煤浆稳定性的提高。主要原因是水煤浆质量分数增大,体系固含量增加,较多的煤颗粒在相互作用力下形成更加稳定的结构,缩小了颗粒之间的空隙,减弱了颗粒沉降速度,提高了水煤浆的稳定性。对于不同水煤浆样品之间稳定性的差异,对比分析如下。

相同添加剂情况下,对比兰炭废水水煤浆与去离子水水煤浆的析水率,分析废水对稳定性的影响:兰炭废水水煤浆稳定性均高于去离子水水煤浆稳定性,如在较低质量分数时,不同添加剂兰炭废水水煤

浆析水率均在 5.5% 以下,而去离子水水煤浆析水率均在 6% 以上。这是由于废水中含有的大量铵离子及高价金属阳离子等具有水煤浆稳定剂的特性,易吸附在煤颗粒表面,一方面增强了煤颗粒间的静电斥力,使得空间位阻增大^[21];另一方面使煤亲水性增强,导致水分子在固体颗粒表面定向排列,产生较大黏滞性,使得浆体结构化增大,稳定性提高^[22],同时兰炭废水中有机物大分子和金属离子可以与煤粒相互作用形成更加稳定的三维网络结构,削弱重力沉降对煤颗粒的影响,阻止了颗粒凝聚和沉淀,从而使得水煤浆具有良好的静态稳定性^[23]。此外,兰炭废水本身的碱性环境不仅有利于添加剂发挥分散稳定效果,同时也减弱了煤颗粒表面含氧活性基团的水化和离解作用,保证浆体体系维持相对平衡的状态,使水煤浆的稳定性提高^[24]。

相同水质情况下,对比四种添加剂水煤浆的析水率,分析其适配性:对于去离子水水煤浆而言,用 ZDS-1 或 AES 添加剂制备的水煤浆的稳定效果较好,分别在质量分数为 62.03% 和 61.9% 时析水率达到 2.2%,用 MF 或 NNO 添加剂制备的水煤浆稳定性相对较差,质量分数接近 62% 时析水率仍然在 4% 左右。对于兰炭废水水煤浆而言,MF 添加剂稳定性最差,ZDS-1 添加剂相比其他添加剂具有较大优势,不仅成浆质量分数较高,且在水煤浆质量分数为 61.86% 时析水率达到 1.1%,根据表 3 可知,ZDS-1 添加剂兰炭废水水煤浆最大成浆质量分数为 61.01%,此时其析水率在 1.6% 左右,满足工业生产对稳定性的要求(析水率小于 2%)^[12]。因此,相比其他三种添加剂,ZDS-1 添加剂的稳定效果更有利于废水水煤浆的实际应用。

3 结 论

1) 在成浆质量分数实验中,相同添加剂条件下,兰炭废水的加入会使水煤浆的黏度上升,成浆性下降,根据添加剂种类,质量分数降低 0.62% ~ 0.87%,主要是由于兰炭废水中含有高质量浓度的氨氮及复杂有机物和金属离子。相同水质条件下,去离子水中 ZDS-1 添加剂成浆性能最好,NNO 和 MF 添加剂成浆性能次之,AES 添加剂成浆性能最差;兰炭废水中,用 NNO 添加剂制备的水煤浆质量分数下降最大,用 MF 或 AES 添加剂制备的水煤浆质量分数下降次之,而用 ZDS-1 添加剂制备的水煤浆质量分数下降最小。说明四种添加剂中,ZDS-1

添加剂的分散性能受兰炭废水影响最小,对兰炭废水具有最好的适配性。

2) 在流变性实验中,发现所有水煤浆样品均为假塑性流体,表现出剪切变稀的特性,且随着质量分数的提高,假塑体特性更加明显。相同添加剂条件下,相似黏度的废水水煤浆比去离子水水煤浆稠度系数更大,流变指数更小,说明兰炭废水有效增强了水煤浆的假塑体特征。相同水质条件下,ZDS-1的

水煤浆样品具有更明显的假塑性特征。

3) 通过析水率测定,发现相同添加剂条件下,兰炭废水水煤浆稳定性均高于去离子水水煤浆稳定性,这主要是由废水本身碱性性质和金属离子等物质造成的。相同水质条件下,废水中ZDS-1添加剂比其他添加剂具有较大优势,在最大成浆质量分数为61.01%时,析水率为1.6%,稳定效果可达到工业生产要求。

参 考 文 献

- [1] 张相平,周秋成,马宝歧,等. 榆林兰炭内热式直立炉工艺现状及发展趋势[J]. 煤炭加工与综合利用,2017(4):22-26.
ZHANG Xiangping,ZHOU Qiucheng,MA Baoqi,*et al.* Status and Development Trend of Yulin Semi-coke Industry Applied Internal-heating Vertical Furnace[J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization,2017(4):22-26.
- [2] 谭晓婷,郑化安,张红星,等. 兰炭废水处理现状与预处理技术进展[J]. 工业水处理,2014,34(10):13-16.
TAN Xiaoting,ZHENG Huaan,ZHANG Hongxing,*et al.* Progress in the Pretreatment Methods for Semi-coking Wastewater and Its Current Treatment Conditions[J]. Industrial Water Treatment,2014,34(10):13-16.
- [3] 罗金华,盛 凯. 兰炭废水处理工艺技术评述[J]. 工业水处理,2017,37(8):15-19.
LUO Jinhua,SHENG Kai. Comments on the Treatment Technologies of Semi-coking Wastewater[J]. Industrial Water Treatment,2017,37(8):15-19.
- [4] CHEN Bokun,YANG Siyu,WU Yangyang,*et al.* Intensified Phenols Extraction and Oil Removal for Industrial Semi-coking Wastewater;a Novel Economic Pretreatment Process Design[J]. Journal of Cleaner Production,2020,242: Article 118453.
- [5] TONG Tiezheng,ELIMELECH M. The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management;Drivers,Technologies,and Future Directions[J]. Environmental Science and Technology,2016,50:6846-6855.
- [6] 徐志强,涂亚楠,孙南翔. 利用焦化废水制备水煤浆的试验研究[J]. 中国煤炭,2013,39(6):105-109.
XU Zhiqiang,TU Ya'nan,SUN Nanxiang. Experimental Study on the Coal Water Slime Preparation by Using Coking Wastewater[J]. China Coal,2013,39(6):105-109.
- [7] 谢欣馨. 工业废水制水煤浆气化特性研究[D]. 西安:西安石油大学,2013.
XIE Xinxin. Research on Gasification Characteristics of Coal Water Slurry with Industrial Waste Water[D]. Xi'an:Xi'an Shiyou University,2013.
- [8] 李 健,王 超,陈鲁园,等. 兰炭废水基水焦浆制备及其性能研究[J]. 河南科学,2019,37(5):711-715.
LI Jian,WANG Chao,CHEN Luyuan,*et al.* Preparation and Performance of Coke Slurry Based Semi-coking Wastewater[J]. Henan Science,2019,37(5):711-715.
- [9] 陈 娟,闫海军,刘 皓,等. 神木煤粒度对型焦性能的影响[J]. 能源化工,2018,39(6):1-4.
CHEN Juan,YAN Haijun,LIU Hao,*et al.* Effect of Shenmu Coal Particle Size on the Formed Coke Property[J]. Energy Chemical Industry,2018,39(6):1-4.
- [10] 郝亚龙,吕永涛,苗 瑞,等. 半焦生产高浓度难降解有机废水处理技术工艺试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2012,44(4):558-562.
HAO Yalong,LYU Yongtao,MIAO Rui,*et al.* Experiment on Treatment of High Concentration of Undegradable Organic Wastewater in Semi Coke Production[J]. Journal of Xi'an University of Architecture and Technology(Natural Science Edition),2012,44(4):558-562.
- [11] 朱洁丰,刘建忠,胡亚轩,等. 微波辐照对锡盟褐煤成浆性能的影响[J]. 煤炭学报,2015,40(增刊1):191-197.
ZHU Jiefeng,LIU Jianzhong,HU Yaxuan,*et al.* Effect of Microwave Irradiation on the Slurrying Ability of Ximeng Lignite [J]. Journal of China Coal Society,2015,40(Supplement 1):191-197.
- [12] 木沙江,朱书全,王海锋,等. 焦化废水中氨氮对水煤浆流变性影响的研究[J]. 洁净煤技术,2005,11(4):71-74.
MU Shajiang,ZHU Shuquan,WANG Haifeng,*et al.* The Effect of N-NH₃ in Coking Wastewater on the Rheological Characteristic of CWS[J]. Clean Coal Technology,2005,11(4):71-74.
- [13] 党彤彤,初 茉,赵 曼,等. 腐植酸钠溶液直接磺甲基化制备水煤浆分散剂[J]. 煤炭科学技术,2017,45(1):221-225.
DANG Tongtong,CHU Mo,ZHAO Man,*et al.* Preparation of Coal Water Slurry Dispersant by Direct Sulfomethylation of Sodium Humate Solution[J]. Coal Science and Technology,2017,45(1):221-225.
- [14] WANG Ruikun,MA Qianqian,YE Xuemin,*et al.* Preparing Coal Slurry from Coking Wastewater to Achieve Resource Utilization;Slurrying Mechanism of Coking Wastewater-coal Slurry[J]. Science of the Total Environment,2019,650:1678-1687.
- [15] WANG Jinqian,LIU Jufu,WANG Shuangni,*et al.* Slurrying Property and Mechanism of Coal-coal Gasification Wastewater-slurry[J]. Energy and Fuels,2018,32(4):4833-4840.

- [16] LIU Jianzhong, WANG Shuangni, LI Ning, *et al.* Effects of Metal Ions in Organic Wastewater on Coal Water Slurry and Dispersant Properties[J]. *Energy and Fuels*, 2019, 33: 7110-7117.
- [17] LI Dedi, LIU Jufu, WANG Jinqian, *et al.* Experimental Studies on Coal Water Slurries Prepared from Coal Gasification Wastewater[J]. *Asia-pacific Journal of Chemical Engineering*, 2017, 13(1): 1-10.
- [18] 柳金秋, 段清兵. 不同分散剂及添加量对神木煤成浆性能的影响[J]. *煤炭科学技术*, 2018, 46(5): 224-228.
LIU Jinqiu, DUAN Qingbing. Effects of Different Dispersants and Dosage on Coal Water Slurry Properties of Shenmu Coal [J]. *Coal Science and Technology*, 2018, 46(5): 224-228.
- [19] 赵卫东. 低阶煤水热改性制浆的微观机理及燃烧特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
ZHAO Weidong. Micromechanism and Combustion Characteristics of Low-rank Coal Water Slurry Upgraded by Hot Water Treatments[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.
- [20] KONDIRI M K R, FATEHI P. Adsorption and Dispersion Performance of Oxidized Sulfomethylated Kraft Lignin in Coal Water Slurry[J]. *Fuel Process Technology*, 2018, 176: 267-275.
- [21] 赵俊梅, 白春华, 荣令坤, 等. 不同分散剂在低阶煤制水煤浆中的作用机理研究[J]. *煤炭科学技术*, 2017, 45(4): 199-204.
ZHAO Junmei, BAI Chunhua, RONG Lingkun, *et al.* Study on Function Performances and Mechanism of Dispersant in Coal Water Slurry Prepared with Low Rank Coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2017, 45(4): 199-204.
- [22] BOYLU F, ATESOK G, DINCER H. The Effect of Carboxymethyl Cellulose(CMC) on the Stability of Coal-water Slurries [J]. *Fuel*, 2005, 84(2/3): 315-319.
- [23] 孙美洁, 徐志强, 涂亚楠, 等. 基于多重光散射原理的水煤浆稳定性分析研究[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(3): 659-664.
SUN Meijie, XU Zhiqiang, TU Ya'nan, *et al.* Research on the Stability of CWS Based on the Multiple Light Scattering Principle[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(3): 659-664.
- [24] 朱宗军, 邓成刚, 李方柱, 等. pH 值对水煤浆静态稳定性的影响[J]. *洁净煤技术*, 2001, 7(2): 22-23.
ZHU Zongjun, DENG Chenggang, LI Fangzhu, *et al.* Effect of pH Value on the Static Stability of Coal Water Slurry[J]. *Clean Coal Technology*, 2001, 7(2): 22-23.

Comparative Study on Slurry Property and Additives of Coal Water Slurry Prepared from Blue Coke Wastewater

LI Dedi¹ LIU Jianzhong¹ ZHANG Weiming² WENG Guozhu¹ WANG Jianbin¹ CAO Xinyu¹

(1. State Key Laboratory of Energy Clean Utilization, College of Energy Engineering, Zhejiang University, 310027 Hangzhou, China; 2. Shenzhen Daxiang Environmental Water Technology Company Limited, 518000 Shenzhen, China)

ABSTRACT Coal water slurry technology was used to treat and reuse blue coke wastewater. The slurryability, rheology and stability properties of coal water slurry prepared from Shenmu coal and deionized water or blue coke wastewater were investigated and four kinds of additives including MF, ZDS-1, NNO and AES were used for adaptability studies. The results show that the maximum slurry mass fraction produced by using the blue coke wastewater decreases compared with that produced by using the deionized water. Depending on different additives, the mass fraction decreases by approximately 0.62% to 0.87%, but the slurry mass fraction remains still above 60%, which meets the requirements of the industrial applications. In addition, the coal blue coke wastewater slurry possesses more obvious pseudoplastic properties, which are beneficial to the industrial transportation, atomization and combustion. Furthermore, the blue coke wastewater can improve the stability of the coal slurry, and change the slurring effect of a variety of additives. Compared with the other additives, the ZDS-1 additive is the least affected one by the wastewater and has the best dispersion effect among the four kinds of additives, and the ZDS-1 additive has the best stabilizing effect in the coal blue coke wastewater slurry.

KEYWORDS coal water slurry, blue coke wastewater, wastewater recycling, slurry property, additive

(责任编辑 尚利娜)