

基于煤颗粒-结合水复合相的水煤浆导热系数预测模型

蒋海锋^{1,2,3}, 张华驰⁴, 赵辉^{1,2,3}, 许建良^{1,2,3}, 梁钦锋^{1,2,3}, 李伟锋^{1,2,3}, 刘海峰^{1,2,3}

(1. 华东理工大学上海煤气化工程技术研究中心, 上海 200237; 2. 华东理工大学国家能源煤气化技术研发中心, 上海 200237; 3. 华东理工大学含碳废弃物资源化零碳利用教育部工程研究中心, 上海 200237; 4. 中化泉州石化有限公司, 福建 泉州 332501)

摘要:水煤浆气流床气化是目前大型先进煤气化技术之一, 提升水煤浆气化效率有助于推动煤炭清洁高效利用。水煤浆预热技术被认为是提高煤气化能源利用效率的关键技术之一。目前, 复杂液固悬浮液导热系数的变化规律和内在机理仍未被完全认识。导热系数是介质流动换热的重要基础参数, 表征着其在稳态导热过程的导热能力。利用瞬态热线法测定不同温度下相同质量分数水煤浆的导热系数, 实验结果表明: 温度越高, 导热系数越高。在室温下测定不同质量分数下水煤浆的导热系数, 实验结果表明可以分为2个阶段: 质量分数从51%增大到58%时为下降区, 导热系数快速下降, 由0.401 W/(m·K)降至0.358 W/(m·K); 而质量分数继续增加, 从58%到67%时为恒定区, 导热系数基本保持在0.358 W/(m·K)。基于实验结果, 综合考虑平行模型、麦克斯韦模型、广义自洽模型等复合材料模型, 提出煤颗粒-结合水复合的水煤浆导热系数平行预测模型。水煤浆中的水分包含自由水和结合水, 结合水会和煤颗粒形成煤颗粒-结合水复合相, 将水煤浆视为复合相和自由水相组成的两相复合材料。在下降区, 随着煤颗粒质量分数的增加, 自由水相减少, 复合相不变, 水煤浆导热系数快速降低; 在恒定区, 随着煤颗粒质量分数的进一步增加, 复合相中的结合水量减少, 但复合相的导热系数基本维持稳定。

关键词:水煤浆; 质量分数; 导热系数; 煤水复合模型; 结合水

中图分类号: TK11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)05-2538-09

Prediction model of thermal conductivity of coal-water slurry based on coal particle-bonded water composite phase

JIANG Haifeng^{1,2,3}, ZHANG Huachi⁴, ZHAO Hui^{1,2,3}, XU Jianliang^{1,2,3}, LIANG Qinfeng^{1,2,3}, LI Weifeng^{1,2,3}, LIU Haifeng^{1,2,3}

(1. Coal Gasification Engineering and Technology Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. National Research and Development Center for Energy and Coal Gasification Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. Engineering Research Center of Resource Utilization of Carbon-containing Waste with Carbon Neutrality, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 4. Sinochem Quanzhou Petrochemical Co., Ltd, Quanzhou 332501, China)

Abstract: Coal-water slurry gasification is one of advanced coal gasification technologies. The improvement on the efficiency of coal-water slurry gasification is helpful to promote the clean and efficient utilization of coal. Coal-water slurry preheating technology is considered as one of the key technologies to improve the energy utilization efficiency of coal gas-

收稿日期: 2023-03-03 修回日期: 2023-04-28 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0292

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21878095); 自治区重点研发专项资助项目(2023B01013); 大型煤气化技术运行优化及创新升级关键技术研发(山东能源集团)资助项目

作者简介: 蒋海锋(1999—), 男, 浙江金华人, 硕士研究生。E-mail: Y30211059@mail.ecust.edu.cn

通讯作者: 赵辉(1984—), 男, 上海人, 副教授。E-mail: zhaohui@ecust.edu.cn

引用格式: 蒋海锋, 张华驰, 赵辉, 等. 基于煤颗粒-结合水复合相的水煤浆导热系数预测模型[J]. 煤炭学报, 2024, 49(5): 2538-2546.

JIANG Haifeng, ZHANG Huachi, ZHAO Hui, et al. Prediction model of thermal conductivity of coal-water slurry based on coal particle-bonded water composite phase[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(5): 2538-2546.



移动阅读

ification. At present, the variation pattern and intrinsic mechanism of thermal conductivity of complex liquid-solid suspensions are still not fully understood. The thermal conductivity is an important basic parameter of the medium flow heat transfer, characterizing its thermal conductivity in the steady-state thermal conductivity process. The transient hot wire method is used to measure the thermal conductivity of the same concentration coal-water slurry at different temperatures. The experimental results show that the higher the temperature, the higher the thermal conductivity. The thermal conductivity of coal-water slurry is determined at different mass concentrations with a room temperature. The experimental results show that it can be divided into two stages: the mass concentration increases from 51% to 58% in a drop zone, and the thermal conductivity decreases rapidly, its value decreases from $0.401 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ to $0.358 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; and the mass concentration continues to increase from 58% to 67% in a constant zone, and the thermal conductivity basically remains at $0.358 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Based on the experimental results, the parallel prediction model of thermal conductivity of coal-water slurry with coal particle-bonded water composite is proposed by considering the parallel model, Maxwell model, generalized self-consistent model and other composite models. The water in coal-water slurry contains free water and bound water, and the bound water will form a coal particle-bound water composite phase with coal particles, and the coal-water slurry is regarded as a two-phase composite composed of the composite phase and the free water phase. In the drop zone, with the increase of coal particle concentration, the free water phase decreases, the composite phase remains basically unchanged, and the thermal conductivity of coal-water slurry decreases rapidly. In the constant zone, the amount of bound water in the composite phase decreases with further increase in coal particle concentration, but the thermal conductivity of the composite phase remains basically stable. The model prediction results agree well with the experimental data.

Key words: water-coal slurry; concentration; thermal conductivity; coal-water composite model; bound water

水煤浆的导热系数是研究水煤浆流动传热特性以及水煤浆预热技术开发的重要基础参数,它直接影响水煤浆在热交换器中的传热效率。水煤浆气流床气化技术是先进煤气化技术之一,其产品可用于开发煤基化学品、煤基燃料、高品质氢气、钢铁冶金还原气和多联产等^[1-3]。水煤浆预热技术被认为可以显著提高水煤浆气化的冷煤气效率,大幅降低氧耗和煤耗,提升能源利用效率^[4-5]。WANG等^[6-7]首次将折叠式螺旋折流板管壳式换热器应用于水煤浆的预热过程,并且通过数值模拟方法对壳程水煤浆的物理场进行了可视化研究。后续研究了在预热过程中水煤浆质量分数对流动和传热性能的影响,发现质量分数越高传热系数越小。XIAO等^[8]采用多目标遗传算法结合响应面法对管壳式水煤浆预热技术进行热经济分析。研究表明与没有预热技术相比的煤气化相比,CO和H₂在合成气成分中的比例分别增加4.9%和8.7%,氧气消耗减少了7.6%,冷煤气效率增加了6.5%。对于预热技术而言,换热器设计是核心,而导热系数是换热器设计中的关键参数之一,表征的是介质在稳态导热过程中的导热能力。

目前复杂液固悬浮液传热是诸多领域(如能源化工、材料、生物)的关键,其导热系数是热性能研究的难点之一,许多学者对其开展深入研究,并对有关液固悬浮液导热系数影响因素进行探究。LI等^[9]利用瞬态平面热源法测定了甲烷-甲基环己烷水合物和质

量分数为40%的四丁基溴化铵水合物浆体在温度253~283 K内的导热系数分别为 $0.40 \sim 0.48 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 $0.44 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。LI等^[10]对相变微胶乳液浆体热性能进行了研究,得到乳液浆体的导热系数为 $0.53 \sim 0.58 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,具有优良导热性能。FUJIURA等^[11]首次测量了40.52%四丁基溴化铵和33.73%四丁基氯化铵水溶液在温度223~303 K内的导热系数,发现温度对该水溶液的导热系数影响很小,导热系数分别为 0.40 、 $0.44 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

除此之外,许多预测导热系数的方法和模型被提出^[12-16]。对内部结构完全对齐的两相复合材料已经存在较为精确的模型,这些模型包括平行模型和串联模型。而内部结构复杂的两相复合材料,可以利用有效介质理论(Effective Medium Theory, EMT)模型、麦克斯韦近似方法和广义自洽的近似法来估计导热系数。梁运涛等^[17]通过多尺度研究建立有效导热系数模型,对以煤颗粒为固体骨架和以空气为隙间流体的颗粒堆积体的有效导热系数变化规律进行计算。LI等^[12]着重研究孔隙形状对复合材料导热系数的影响,建立了简单双相包容物-矩阵系统的有效导热系数预测模型。LEE等^[18]利用广义自洽法得到温度分布,提出了一种考虑多层复合材料的模型,用于确定复合材料的有效导热系数。XU等^[19]基于有效介质理论,通过使用基于EMT的多尺度微观力学方法,分析讨论了包容物尺寸和界面热阻对系统有效导热系数的影

响。CHEN 等^[20]根据 Johansen 几何平均法和 Maxwell-Eucken 法以及模拟软件建立了土壤和水的两相介质导热系数的理论计算模型,同时考虑土壤孔隙率和热阻的影响,推导出预测导热系数的数学模型。SONG 等^[21]考虑了土壤孔隙中的空气和水的分布影响,对 Johansen、Cote-Konrad 以及 Lu 的模型进行改进,并预测未饱和黏土的导热系数,发现黏土导热系数会随含水率增加而增加。

水煤浆是一种复杂的液固混合悬浮液,其导热系数与普通液体差异较大。DMITRII 等^[22]和 SALOMATOV 等^[23]在研究水煤浆液滴点火时,为了建立相关模型,采用简单加权法对水煤浆导热系数进行理论计算。PINCHUK 等^[24]通过对简单的可加性理论的优化,获得了甘油-水煤浆导热系数的经验公式。PINCHUK 等^[25]针对乌克兰煤,采用热流法研究了不同温度等条件下不同煤质水煤浆的导热系数,结果表明,水煤浆的导热系数在 0.41~0.81 W/(m·K),其随着温度升高而增加,随水煤浆中矿物含量(灰分)的增加而增加。

目前对水煤浆导热系数的机理研究尚未完善,仍有待于进一步开展系统研究。笔者通过制备不同质量分数的水煤浆,通过导热系数测试仪得到其导热系

数。同时将基于复合材料导热系数预测模型^[26]的预测值与现有实验数据进行比较,优化煤浆质量分数(含水量)对模型的影响。提出了煤颗粒-结合水复合相,建立了煤水复合导热系数预测模型,成功预测了神华水煤浆的导热系数。导热系数随水煤浆质量分数的变化规律可为水煤浆预热技术的发展提供帮助。

1 样品制备和实验装置

1.1 样品制备

实验选用广泛使用的神华煤作为研究对象,表 1 为其工业分析和元素分析的结果。分散剂选择为水煤浆制备过程中常用的萘磺酸甲醛缩合物(MF),分散介质为去离子水。首先,将原始神华煤样品置于 105 ℃ 的烘箱内烘干 12 h,然后利用棒磨机对干燥的煤颗粒进行粉碎研磨,研磨得到的煤粉再通过 40 目(0.425 mm)和 200 目(0.075 mm)的筛网由振动筛分机(GrinderSS200)筛分得到粗颗粒和细颗粒,其粒径分布由马尔文激光粒度仪(Mastersizer2000, Malvern, UK)测得,如图 1 所示。粗颗粒的体积平均粒径 D_{43} =304.679 μm、表面积平均粒径 D_{32} =217.871 μm,细颗粒的体积平均粒径 D_{43} =39.315 μm、表面积平均粒径 D_{32} =13.693 μm。

表 1 煤颗粒样品的元素分析和工业分析

Table 1 Ultimate analysis and proximate analysis of coal particle samples %									
样品	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	A_d	V_d	FC_d	C_d	O_d	H_d	N_d	S_d
粗颗粒	2.07	6.09	32.05	61.86	72.51	14.46	4.44	0.95	1.55
细颗粒	2.30	8.51	30.33	61.16	70.30	14.81	3.74	0.88	1.76

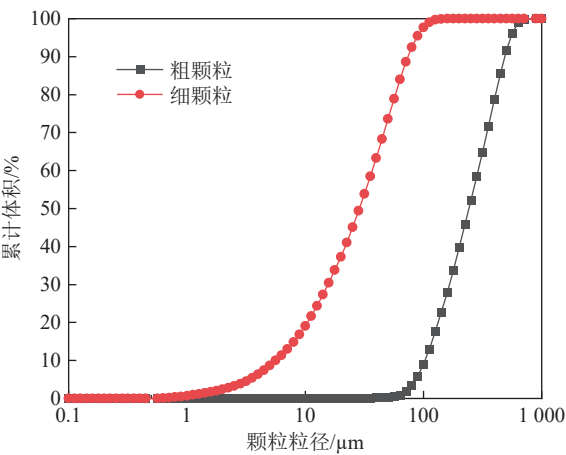


图 1 煤粉粒径

Fig.1 Particle size diagram of pulverized coal

工业水煤浆需要具有良好的流动性,LI 等^[27]研究指出单一峰态的粒径并不适用于低煤阶神华煤制备

水煤浆,而双峰级配的水煤浆表观黏度最低,流动性最好。本实验测定了不同粒径级配的 60%(质量分数)水煤浆的导热系数,绘制得到表 2。粒度级配对水煤浆导热系数的影响较小,因此本实验参考 YAO 等^[28]实验中的传统双峰级配,水煤浆按粗细颗粒质量比 6 : 4 进行配置,制备过程如下:首先,按比例称取粗细煤颗粒样品,称量过程中质量误差控制在 ±0.005 g 内。称取煤样后,将 1.0%(基于干基煤粉质

表 2 不同粒度级配的 60% 水煤浆的导热系数

Table 2 Thermal conductivity of 60% coal water slurry with different particle size gradations	
粒度级配(粗细颗粒比)	导热系数/(W·(m·K) ⁻¹)
全粗颗粒	0.369 2
粗细颗粒比为 6 : 4	0.366 4
全细颗粒	0.367 3

量)的分散剂 MF 和相应质量的去离子水加入到混合颗粒中,通过电动搅拌器(HD2004W,上海司乐仪器)以 1 000 r/min 搅拌 15 min 制备得到实验所需的水煤浆悬浮液。

1.2 实验装置

选用了湖南湘潭精宏仪器有限公司生产的 DRL-Ⅲ 导热系数仪器,不确定度在±3%以内,采用热流法测量煤粉颗粒导热系数。具体的测试流程为:先用压片机(SYP-24B,新诺仪器)将煤颗粒压制成 2 mm 的薄片,在薄片两侧均匀涂上导热硅脂,将其放入 DRL-Ⅲ 冷热两极中,由上下压杆夹住。然后打开仪器和软件,开始升温,热极升温到 50 ℃ 后维持恒定,冷极为 0 ℃,内含冰水混合物,温度恒定后电脑自动测试 3 次数据取平均值,得到煤颗粒的导热系数。

选用湘潭精宏仪器有限公司生产的 DRE-2B 导热系数测试仪,不确定度在±3%以内,采用瞬态探针法,测定时间短。具体的测试流程为:首先将上述所制的水煤浆样品放入测试试管,利用配套的 HX-1008 恒温槽控制样品温度,然后将探头插入样品(深度大约 100 mm),打开导热系数测试仪,等待探头和水煤浆试样充分接触(大约 20 min),获得温升-时间对数数据和曲线,得到水煤浆的导热系数。

选用 Biolin 光学接触角测量仪(Theta Lite)来测量煤颗粒和水的接触角,仪器的精度为 0.1°,仪器不确定度为±0.24%。具体的测试流程为:首先将煤颗粒通过压样机(ZHY-401B,北京众合)在 10.0 MPa 下压制成为直径为 40 mm、厚度在 10 mm 左右的无孔圆片。测量中需要挤出针孔中的液滴滴在圆片表面,仪器会自动记录不同时间下接触角的数值和照片。每个样品制备 2 枚片,每枚样品圆片在不同位置反复测量 3 次,最终取平均值作为接触角。

选用 Ultrapyc1200e 型全自动真密度仪(美国康塔仪器公司 Quantachrome)测量煤颗粒的真密度,测得密度为 1 490 kg/m³,仪器的不确定度为±0.03%。

2 复合材料导热预测模型

将水煤浆视为煤水多相复合材料,所以引入 4 个多相复合导热系数预测模型:平行模型(Parallel model)、串联模型(Series model)、麦克斯韦模型(Maxwell model)和广义自洽模型(Generalized Self-Consistent model, GSC)。

平行模型的推导假定复合材料的组成部分排列和纤维都是结构排列的,所有层和纤维都平行于热流方向。其详细公式为

$$K = \sum_{i=1}^M \phi_i k_i \quad (1)$$

式中, M 为相数; K 为由 M 相组成的复合材料的导热系数, W/(m·K); ϕ_i 为各相的体积分数; k_i 为各相的导热系数, W/(m·K)。

串联模型的推导则相反,假定复合材料的组分以层状排列或纤维结构排列,但所有层和纤维都垂直于热流方向。其详细公式为

$$\frac{1}{K} = \sum_{i=1}^M \frac{\phi_i}{k_i} \quad (2)$$

麦克斯韦模型假设内填物小球分散在连续矩阵模型中,假设条件为悬浮颗粒是球形;颗粒是不相互作用的;液体和固体之间的界面阻力忽略不计。其详细公式为

$$\frac{K - k_1}{K + 2k_1} = \sum_{i=1}^M \phi_i \left(\frac{k_i - k_1}{k_i + 2k_1} \right) \quad (3)$$

式中, k_1 为煤颗粒的导热系数。

在广义自洽模型中,要求不均匀性的尺度小于感兴趣的问题特征尺寸。在 MESHGIN 等^[26]的研究中,特征尺寸为 PCM 混凝土的体积即试样的大小,而不均匀性的尺度为夹杂物(骨料和 PCM 颗粒)的平均尺寸。本文中,特征尺寸为煤颗粒的平均尺寸,而不均匀性的尺度是水分子的尺寸,很显然水分子的尺寸远小于煤颗粒的平均尺寸。广义自洽模型将复合材料简化分割成一个个同心球状元素,模型要求 k_1 是在同心球的内侧。其详细公式为

$$k_{12} = k_2 \left[1 + \frac{C_{12}}{\frac{1 - C_{12}}{3} + \left(\frac{k_2}{k_1 - k_2} \right)} \right] \quad (4)$$

$$k_{123} = k_3 \left[1 + \frac{C_{23}}{\frac{1 - C_{23}}{3} + \left(\frac{k_3}{k_{12} - k_3} \right)} \right] \quad (5)$$

$$C_{12} = \frac{R_1^3}{R_2^3} = \frac{\phi_1}{\phi_1 + \phi_2} \quad (6)$$

$$C_{23} = \frac{R_2^3}{R_3^3} = \frac{\phi_1 + \phi_2}{\phi_1 + \phi_2 + \phi_3} \quad (7)$$

式中, k_{12} 、 k_{123} 为 2 层和 3 层复合材料的导热系数, W/(m·K); k_1 、 k_2 、 k_3 为各相的导热系数, W/(m·K); ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 为各相的体积分数;参数 C 为夹杂物半径 $R_{inclusion}$ 和基体球状元素半径 R_{matrix} 的函数,其定义式

为: $C = \frac{R_{\text{inclusion}}^3}{R_{\text{matrix}}^3}$; C_{12} 、 C_{23} 为球的层数为 2 层和 3 层下的参数; R_1 、 R_2 、 R_3 为各相组合同心球元素的半径, m;。

3 实验结果与讨论

3.1 煤浆温度对导热系数的影响

温度是影响导热系数的一个关键因素, 本实验通过低温恒温槽对测试水煤浆进行温度的控制, 同时测定了不同温度下利用神华煤制备的 62% 水煤浆的导热系数, 将实验数据拟合得到经验公式 (式 (8)), 绘制得到图 2。

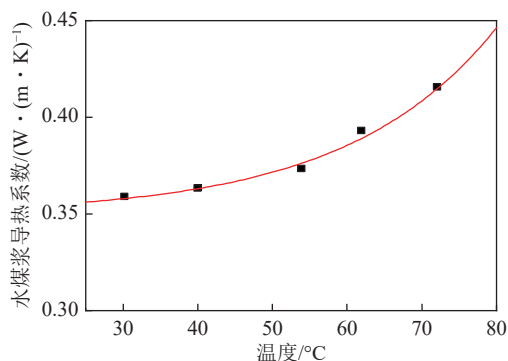


图 2 煤浆温度对水煤浆导热系数的影响

Fig.2 Effect of coal slurry temperature on thermal conductivity of coal water slurry

$$\lambda = 0.002 \times 1.051^T + 0.350 \quad (8)$$

式中, λ 为水煤浆的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; T 为水煤浆的温度, $^{\circ}\text{C}$; 相关系数 $R=0.99$ 。

图 2 中, 水煤浆的导热系数随温度的升高而增大。水煤浆的导热系数在温度较低时 (T 为 $25 \sim 55^{\circ}\text{C}$), 随着温度的升高, 缓慢增长, 由 $0.359 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 提升至 $0.3734 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; 温度较高时 (T 为 $55 \sim 80^{\circ}\text{C}$), 增长较快, 由 $0.3734 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 提升至 $0.4155 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。由此可知, 在 $25 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 以下, 温度越高, 温度的变化对水煤浆导热系数影响越大; 温度较低时, 温度变化对导热系数的影响很小。

3.2 煤浆质量分数对导热系数的影响

高效的气化需要水煤浆具有高质量分数, 工业常见的水煤浆质量分数通常要求高于 60% ^[29]。但是目前褐煤制浆以及掺混有机废水、污泥和生物质等^[30-34]废弃物与煤共制浆, 水煤浆质量分数略低。因此实验测定了质量分数在 $51\% \sim 67\%$ 水煤浆的导热系数, 结果如图 3 所示。在低质量分数 $51\% \sim 55\%$ 情况下, 水煤浆导热系数随着质量分数的增加而显著降低。质量分数 $55\% \sim 67\%$ 时, 导热系数基本保持不变。将实验数据拟合得到经验公式 (式 (9)):

$$\lambda = \frac{1}{20 \times (\varphi - 50)} + 0.35 \quad (9)$$

式中, φ 为水煤浆的质量分数, %; 相关系数 $R=0.91$ 。

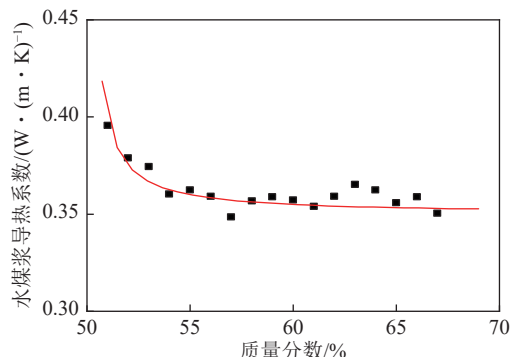


图 3 煤浆质量分数对水煤浆导热系数的影响

Fig.3 Effect of coal slurry mass fraction on thermal conductivity of coal water slurry

由图 3 中可以看出, 所提出的经验公式可以准确预测 $51\% \sim 67\%$ 水煤浆的导热系数。曲线在 $51\% \sim 58\%$ 斜率较大, 导热系数快速下降, 由 $0.401 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 降至 $0.358 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; 而在 $58\% \sim 67\%$ 段的曲线缓慢下降, 导热系数基本保持在 $0.358 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 这和经验公式常数项一致, 和 $0.35 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 上下小幅波动的导热系数实验值相吻合。若将煤浆质量分数转化为含水量来思考, 实验导热系数呈现以下趋势: 随着含水量的减少, 导热系数先快速下降再缓慢下降到基本不变。因此推测水煤浆导热系数变化速率的不同可能和含水量有关。

3.3 结合水对导热系数的影响

一些常见的矿物表面是亲水性的, 当这些亲水矿物颗粒处于水中时, 水分子和颗粒表面存在强烈的吸引作用, 在矿物颗粒表面会形成结合水; 受到颗粒表面作用力束缚的水分统称为结合水, 不受颗粒表面束缚、能自由流动的水则称为自由水。颗粒表面的润湿性对结合水的形成起决定性作用, 亲水性强的颗粒表面会形成较多的结合水, 疏水性强的颗粒表面形成的结合水较少。接触角是表征液体对固体表面润湿程度的重要参数^[35], 也是固体表面浸润性、亲疏水性的宏观反映。固体表面对水的接触角小于 90° , 能很好的被水润湿, 生成较多结合水, 具有亲水性; 较大的接触角 (大于 90°) 表征固体表面有着疏水性。因此接触角小于 90° 且接触角越小, 亲水性越好^[36], 所形成的结合水量越多。

本实验神华煤的接触角测量结果如图 4 所示, 实验测得神华煤的接触角为 41.4° , 这说明神华煤具有较好的亲水性^[37], 更多的自由水能被煤颗粒所吸附, 并

以结合水的形式存在。通过静电引力、范德华力和氢键作用等使得水分子紧贴在煤颗粒的表面形成结合水。结合水具有较强黏滞性、较强抗剪切性,其热性质与自由水不同。KARTHIKEYAN 等^[38]将水分划分为:表面吸附水、颗粒间水、毛细水、黏附水和内部吸附水,并且将表面吸附水称为自由水,其余4类统称为结合水。CHEN 等^[39]发现:在典型的干燥速率曲线中,不同的含水量区间的干燥速率不同,这既说明了自由水和结合水热性质上的不同,也说明了自由水和结合水在不同的含水量阶段含量不同,自由水先减少,结合水后减少^[40]。在水煤浆质量分数较低、含水量较高时,随着质量分数的增加,自由水先减少,水煤浆导热系数快速降低。当水煤浆质量分数较高、含水量较低时,随着质量分数的增加,自由水减少为0,结合水陆续减少,导热系数缓慢下降至基本维持稳定。随着煤浆质量分数的升高,含水量的降低,自由水减少和结合水的减少对导热系数的影响不同,其原因可能是因为两者导热系数的不同。实验通过 DRL-III 导热系数仪器测得所用神华煤样的导热系数为 $0.227 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,测得水的导热系数平均值为 $0.600 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,与文献数值接近^[41-44]。水的导热系数远大于煤颗粒的导热系数。实验结果表明:当自由水快速减少时,水煤浆导热系数快速下降;结合水的减少对水煤浆导热系数基本无影响。



图4 神华煤颗粒的接触角实验照片

Fig.4 Experimental photo of contact Angle of Shenhua coal particles

CHEN 等^[39]利用褐煤制备质量分数 40% 的水煤浆,得到其中结合水约占 28%。ZHANG 等^[45]研究褐煤和烟煤制成的煤浆质量分数 50% 水煤浆的水分分布,得到结合水量分别为 33.67%、25.26%。参考上述研究,假设一定量的煤颗粒能吸附的水是一定的,则可根据数学比例关系得到上述 3 类水煤浆中自由水消失的煤浆质量分数在 54%~66%。本文结合水煤浆

导热系数的实验数据,假设自由水消失的煤浆质量分数为 56.5%,同时得到 1 份体积的煤颗粒最多对应 1.15 份体积的结合水。

3.4 基于煤颗粒-结合水相的水煤浆导热系数预测模型

本文将适用于多相复合导热系数预测模型应用于水煤浆,将水煤浆视为煤水两相的复合材料。各模型的预测曲线如图 5 所示,其中平行模型预测的导热系数是所有模型中的最大值,串联模型则给出了导热系数的最小值,其余 2 个模型的预测参数在平行和串联模型之间,这与 WANG 等^[16]研究的结论吻合。将适用于复合材料导热系数预测的模型应用于水煤浆存在一定的合理性,平行和串联模型能够很好的预测水煤浆的导热系数区间。其中广义自洽模型结果与实验值偏离的较远,而麦克斯韦模型实验结果在数值上更为接近导热系数实验值。但是所有模型均不能很好的解释导热系数先快速下降然后基本保持不变的趋势,因此对平行模型、麦克斯韦模型和广义自洽模型进行修正。

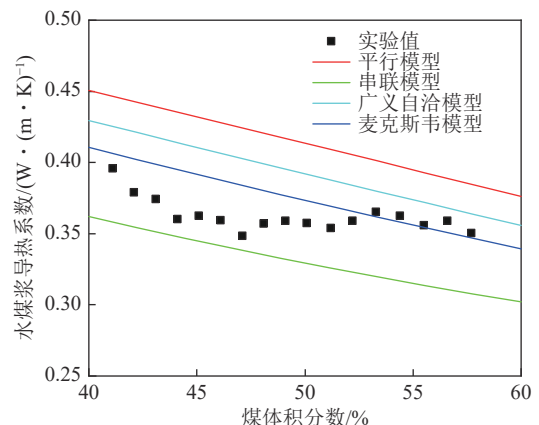


图5 各导热系数预测模型的预测曲线

Fig.5 Prediction curves of each thermal conductivity prediction model

具体修正方法为:将水相划分为自由水和结合水 2 部分。基于结合水具有强黏滞性、强抗剪切性,有类似固相的性质,且从高质量分数水煤浆导热系数基本保持不变的现象,所以本文假设煤颗粒和结合水能形成一种结构稳定的均相,即煤颗粒-结合水相。因此提出了煤颗粒-结合水相的导热系数 λ_b ,同时通过结合水的体积推测出煤颗粒-结合水相体积分数 ϕ_b ,将煤颗粒的导热系数以及体积分数由煤颗粒-结合水相的导热系数和体积分数代替。

图 6(a) 为两相平行模型的示意,煤颗粒和水结构排列,并且平行于热流方向;图 6(b)、(c) 分别为两相麦克斯韦模型和广义自洽模型;图 6 为这 3 个模型

的结合水修正的示意,将水相划分成了自由水和结合水 2 个部分,其中结合水再和煤颗粒结合成为煤颗粒-结合水复合相。各模型中所需要的参数分别为:煤颗粒的导热系数 k_1 和体积分数 ϕ_1 ;结合水的导热系数

k_2 和体积分数 ϕ_2 ;自由水的导热系数 k_3 和体积分数 ϕ_3 ,煤颗粒-结合水的导热系数 λ_b 和体积分数 ϕ_b 。式(10)~(12)分别为基于平行模型、麦克斯韦模型和广义自洽模型的修正模型。

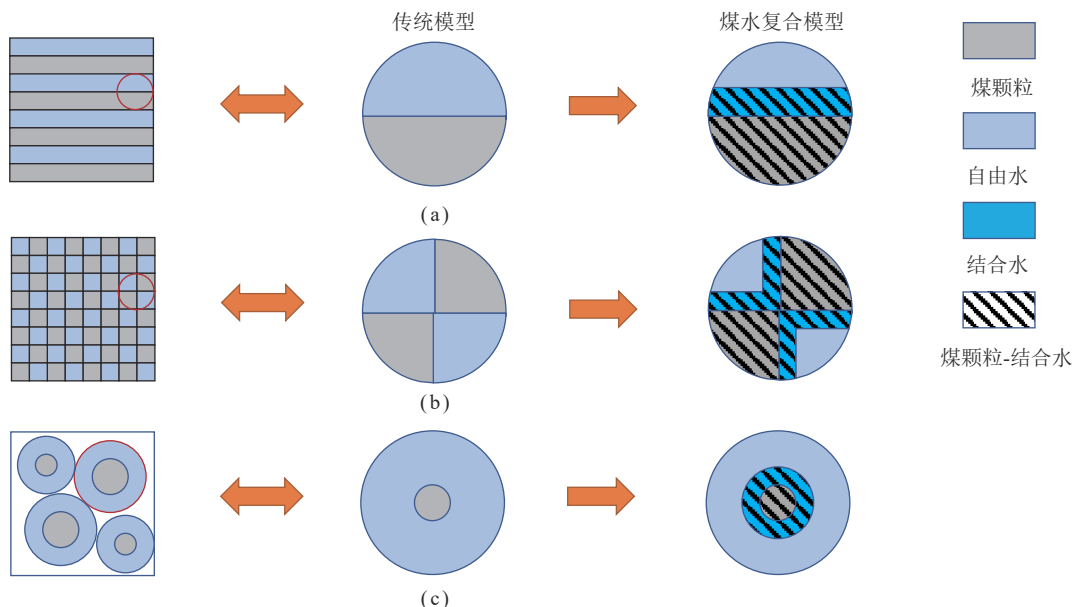


图 6 煤颗粒-结合水复合模型示意

Fig.6 Schematic diagram of coal particle-bound water composite model

$$K_{cws} = 2.15\phi_1\lambda_b + (1 - 2.15\phi_1)k_3 \quad (10)$$

$$\frac{K_{cws} - \lambda_b}{K_{cws} + 2\lambda_b} = 2.15\phi_1 \frac{k_3 - \lambda_b}{k_3 + 2\lambda_b} \quad (11)$$

$$K_{cws} = k_3 \left[1 + \frac{2.15\phi_1}{\frac{1 - 2.15\phi_1}{3} + \left(\frac{k_3}{\lambda_b - k_3} \right)} \right] \quad (12)$$

式中, K_{cws} 为由煤颗粒-结合水和自由水两相组成的复合材料的导热系数, $W/(m \cdot K)$;煤颗粒-结合水相的导热系数取值为 $\lambda_b = 0.358 W/(m \cdot K)$; $\phi_b = 2.15\phi_1$ 。

图 7 中 3 个修正模型曲线均较好的预测了水煤浆在体积分数 41%~46% 的下降区的导热系数,当自由水相快速减少,对水煤浆导热系数的影响较大,因此水煤浆导热系数快速下降;而在实验所测的 47%~58% 的质量分数的恒定区,结合水和煤颗粒形成均相,煤颗粒-结合水相导热系数不随结合水量的减少而变化。分析比较 3 个模型,在煤颗粒-结合水相导热系数选取 $0.358 W/(m \cdot K)$ 时,修正平行模型斜率最大,最为接近整体的趋势。与经验公式(式(9))相比,预测模型不仅体现了导热系数变化趋势,同时也能解释影响导热系数变化的机理,是煤颗粒-结合水均相结构导致了水煤浆导热系数趋于定值。

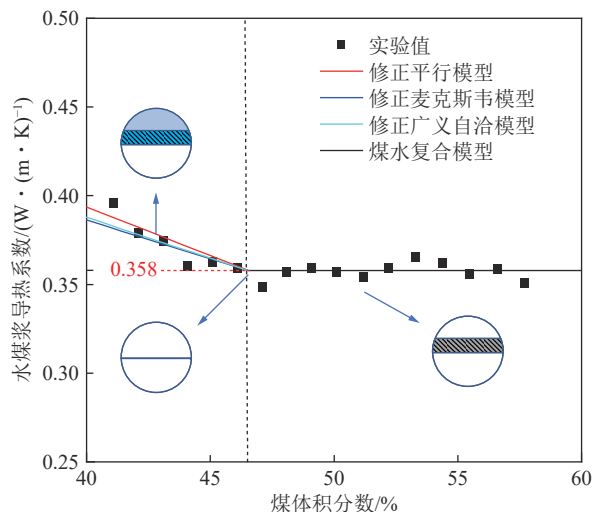


图 7 煤颗粒-结合水复合模型与实验结果比较

Fig.7 Comparison of coal particle-bound water composite model with experimental results

4 结 论

(1) 研究不同质量分数、温度和粒度级配水煤浆的导热系数,发现导热系数随着煤浆质量分数的增加而快速下降,后续煤浆质量分数的继续增加,导热系数基本保持不变;导热系数随着水煤浆温度的上升而增加;粒度级配对水煤浆的导热系数影响较小;拟合

得到水煤浆导热系数预测经验公式,与实验结果吻合良好。

(2) 比较了平行模型、串联模型、广义自洽模型和麦克斯韦模型 4 种复合材料导热系数预测模型,发现在本实验的水煤浆质量分数范围内,4 种模型从高到低排列为平行模型、广义自洽模型、麦克斯韦模型和串联模型,水煤浆的导热系数在平行模型和串联模型这 2 个上下限之间,同时麦克斯韦模型的预测值和实验值最为接近。复合材料模型确实能应用于水煤浆导热系数的预测,但是预测精度存在一定的误差,且并不能准确预测导热系数的变化趋势。

(3) 在两相复合材料预测模型的基础上引入结合水的影响,提出煤颗粒-结合水相的体积分数 ϕ_b 及其导热系数 λ_b 。修正模型预测曲线以煤浆体积分数 47% 为界分为 2 段,很好的预测了水煤浆随着体积分数变化的趋势。随着煤浆体积分数的增加,水煤浆含水量逐渐减小,水煤浆导热系数首先由导热系数较大的自由水主导,导热系数快速下降;随后由煤颗粒-结合水相决定,导热系数基本保持不变。

参考文献(References):

- [1] 王辅臣. 煤气化技术在中国: 回顾与展望[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 1-33.
WANG Fuchen. Coal gasification technologies in China: Review and prospect[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 1-33.
- [2] GONG Y, YU G, GUO Q, et al. Progress on opposed multi-burner (OMB) coal-water slurry gasification technology and its industrial applications[J]. Energy Procedia, 2017, 142: 1089-1094.
- [3] BAE J S, LEE D W, PARK S J, et al. High-pressure gasification of coal water ethanol slurry in an entrained flow gasifier for bioethanol application[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 6033-6039.
- [4] AIUCHI K, MORIYAMA R, TAKEDA S, et al. A pre-heating vaporization technology of coal-water-slurry for the gasification process[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(4): 325-331.
- [5] ZHANG J, ZHOU Z, MA L, et al. Efficiency of wet feed IGCC (integrated gasification combined cycle) systems with coal-water slurry preheating vaporization technology[J]. Energy, 2013, 51: 137-145.
- [6] WANG S, XIAO J, YE S, et al. Numerical investigation on pre-heating of coal water slurry in shell-and-tube heat exchangers with fold helical baffles[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 126: 1347-1355.
- [7] XIAO J, WANG S, YE S, et al. Experimental investigation on pre-heating technology of coal water slurry with different concentration in shell-and-tube heat exchangers with ladder-type fold baffles[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 132: 1116-1125.
- [8] XIAO J, WANG S, YE S, et al. Thermo-economic optimization of gasification process with coal water slurry preheating technology[J]. Energy, 2020, 199: 117354.
- [9] LI D, LIANG D, PENG H, et al. Thermal conductivities of methane-methylcyclohexane and tetrabutylammonium bromide clathrate hydrate[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(2): 1391-1397.
- [10] LI S, JIANG L, ZHANG X J, et al. Preparation and characterization of phase change microcapsule emulsion for thermal energy storage and transportation[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 191: 122862.
- [11] FUJIURA K, NAKAMOTO Y, TAGUCHI Y, et al. Thermal conductivity measurements of semiclathrate hydrates and aqueous solutions of tetrabutylammonium bromide (TBAB) and tetrabutylammonium chloride (TBAC) by the transient hot-wire using parylene-coated probe[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 413: 129-136.
- [12] LI H, ZENG Q, XU S. Effect of pore shape on the thermal conductivity of partially saturated cement-based porous composites[J]. Cement and Concrete Composites, 2017, 81: 87-96.
- [13] CHRISTENSEN R M. Mechanics of composite materials[M]. New York: John Wiley and Sons, 1979.
- [14] HASHIN Z, SHTRIKMAN S. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials[J]. Journal of Applied Physics, 1962, 33(10): 3125-3131.
- [15] MILTON G W. The coherent potential approximation is a realizable effective medium scheme[J]. Communications in Mathematical Physics, 1985, 99(4): 463-500.
- [16] WANG J, CARSON J K, NORTH M F, et al. A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006, 49(17/18): 3075-3083.
- [17] 梁运涛, 胡沛裕, 王树刚, 等. 煤矿火区发展蔓延尺度上联方法研究: 从单煤颗粒尺度到采空区尺度[J]. 煤炭学报, 2021, 46(S2): 777-784.
LIANG Yuntao, HU Peiyu, WANG Shugang, et al. Study on the method of linking the development and spread scale of coal mine fire area: From single coal particle scale to goaf scale[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(S2): 777-784.
- [18] LEE Y M, YANG R B, GAU S S. A generalized self-consistent method for calculation of effective thermal conductivity of composites with interfacial contact conductance[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2006, 33(2): 142-150.
- [19] XU S, LIU J, ZENG Q. Towards better characterizing thermal conductivity of cement-based materials: The effects of interfacial thermal resistance and inclusion size[J]. Materials & Design, 2018, 157: 105-118.
- [20] CHEN Z X, GUO X X, SHAO L T, et al. On determination method of thermal conductivity of soil solid material[J]. Soils and Foundations, 2020, 60(1): 218-228.
- [21] SONG X, FAN H, LIU J, et al. An improved thermal conductivity model for unsaturated clay[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2020, 24(8): 2364-2371.
- [22] GLUSHKOV D O, KUZNETSOV G V, STRIZHAK P A, et al. Mathematical model simulating the ignition of a droplet of coal water slurry containing petrochemicals[J]. Energy, 2018, 150: 262-275.
- [23] SALOMATOV V V, SYRODOY S V, KUZNETSOV G V. Heat and mass transfer in a coal-water fuel particle at the stage of "thermal" treatment[J]. Thermophysics and Aeromechanics, 2016,

- 23(4): 603–612.
- [24] PINCHUK V A, MOUMANE M, SHARABURA T A, et al. Evidence of the illegitimacy of the additive approach to the determination of the thermophysical properties of coal-water fuel with glycerol[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(14): 12056–12065.
- [25] PINCHUK V A, SHARABURA T A, KUZMIN A V. Experimental investigation of thermal conductivity and heat capacity of coal-water fuel[J]. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 2016, 17(2/3/4): 165–185.
- [26] MESHGIN P, XI Y. Multi-scale composite models for the effective thermal conductivity of PCM-concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 48: 371–378.
- [27] LI P, YANG D, QIU X, et al. Study on enhancing the slurry performance of coal-water slurry prepared with low-rank coal[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015, 36(9): 1247–1256.
- [28] YAO D, ZHAO H, CHEN Z, et al. Preparation of high concentration coal water slurry with good fluidity based on only modified fine particles under bimodal distribution using the second fluid and the second particle[J]. *Fuel*, 2022, 317: 123461.
- [29] YANG Yong, XU Jian, LIU Zhenyu, et al. Progress in coal chemical technologies of China[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2020, 36(1): 21–66.
- [30] LIU J, WANG J, CHEN C, et al. Preparing coal slurry from organic wastewater to achieve resource utilization: Slurrying performance and dispersant suitability[J]. *Fuel*, 2023, 339: 126970.
- [31] LI D, LIU J, WANG S, et al. Study on coal water slurries prepared from coal chemical wastewater and their industrial application[J]. *Applied Energy*, 2020, 268: 114976.
- [32] 马少莲, 吴国光, 孟献梁, 等. 污泥对分散剂的吸附及其对污泥水煤浆成浆特性的影响[J]. *煤炭学报*, 2017, 42(6): 1565–1571.
- MA Shaolian, WU Guoguang, MENG Xianliang, et al. Adsorption of dispersant onto sludge and its effect on preparation of coal sludge slurry[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(6): 1565–1571.
- [33] 王金乾, 刘建忠, 李得第, 等. 废弃生物质制备水煤浆及其成浆特性的研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(10): 3674–3681.
- WANG Jinqian, LIU Jianzhong, LI Dedi, et al. Advances in preparation and slurry ability of coal water slurry with waste biomass[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(10): 3674–3681.
- [34] UMAR D F, USUI H, KOMODA Y, et al. Effect of dispersing and stabilizing additives on rheological characteristics of the upgraded brown coal water mixture[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(4): 611–615.
- [35] 李娇阳, 李凯琦. 煤表面润湿性的影响因素[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(S2): 448–453.
- LI Jiaoyang, LI Kaiqi. Influence factors of coal surface wettability[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(S2): 448–453.
- [36] 宋嘉文. 高温高压环境下水再固体表面接触角的温度和压力依赖性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- SONG Jiawen. Temperature and pressure dependence of contact Angle of water and solid surfaces under high temperature and pressure[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
- [37] 郝宗超, 张小东, 杨延辉, 等. 不同溶剂对高阶煤的表面性及孔隙性的改造机理研究[J]. *煤炭科学技术*, 2018, 46(3): 108–114.
- HAO Zongchao, ZHANG Xiaodong, YANG Yanhui, et al. Study on reconstruction mechanism of different solvent to surface and porosity of high rank coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2018, 46(3): 108–114.
- [38] KARTHIKEYAN M, WU Z, MUJUMDAR A S. Low-rank coal drying technologies—Current status and new developments[J]. *Drying Technology*, 2009, 27(3): 403–415.
- [39] CHEN D, JIANG Y, JIANG X, et al. The effect of anionic dispersants on the moisture distribution of a coal water slurry[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 126: 122–130.
- [40] 唐双慧. 土中结合水特性及其对红黏土热导率的影响研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2017.
- TANG Shuanghui. Study on the properties of bound water in soil and its effect on the thermal conductivity of red clay[J]. Guilin: Guilin University of Technology, 2017.
- [41] 褚廷湘, 李品, 余明高. 水分相变下松散煤体导热系数的数值模拟研究[J]. *煤炭学报*, 2017, 42(7): 1782–1789.
- CHU Tingxiang, LI Pin, YU Minggao. Simulation study of water phase transition effects on thermal conductivity of loose coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(7): 1782–1789.
- [42] 肖旸, 尹岚, 吕慧菲, 等. 咪唑类离子液体处理煤热失重以及传热特性[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(2): 520–527.
- XIAO Yang, YIN Lan, LÜ Huifei, et al. Characteristic of weight loss and heat transfer for the imidazolium-based ionic liquids treatment coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(2): 520–527.
- [43] 马砺, 魏高明, 李珍宝, 等. 煤导热系数影响因素的实验研究[J]. *矿业安全与环保*, 2017, 44(2): 31–34.
- MA Li, WEI Gaoming, LI Zhenbao, et al. Experimental study on influence factors of thermal conductivity of coal[J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2017, 44(2): 31–34.
- [44] CHEN S X. Thermal conductivity of sands[J]. *Heat Mass Transfer*, 2008, 44(10): 1241–1246.
- [45] ZHANG Y, XU Z, LIU D, et al. The influence of water occurrences in CWSs made of lignite and bituminous coal on slurrying performances[J]. *Powder Technology*, 2022, 398: 117150.