

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织

国 际 局

(43) 国际公布日

2019 年 1 月 3 日 (03.01.2019)



WIPO | PCT



(10) 国际公布号

WO 2019/001231 A1

(51) 国际专利分类号:

C10J 3/46 (2006.01) C10L 1/32 (2006.01)
B03D 1/02 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2018/089958

(22) 国际申请日:

2018 年 6 月 5 日 (05.06.2018)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201710502714.6 2017年6月27日 (27.06.2017) CN

(71) 申请人: 深圳瑞科天启科技有限公司(SHENZHEN REVELATION TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽街道学苑大道1088号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 刘科(LIU, Ke); 中国广东省深圳市南山区西丽街道学苑大道1088号, Guangdong 518055

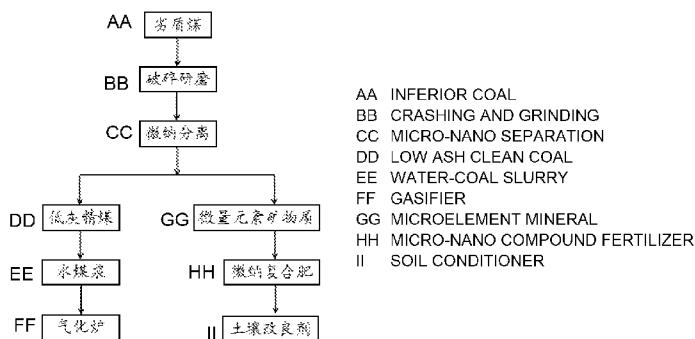
(CN)。翁力(WENG, Li); 中国广东省深圳市南山区西丽街道学苑大道1088号, Guangdong 518055 (CN)。吴昌宁(WU, Changning); 中国广东省深圳市南山区西丽街道学苑大道1088号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京市领专知识产权代理有限公司(BEIJING LINGZHUAAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国北京市海淀区花园东路 30 号花园饭店 5 号楼 5418 室杨兵, Beijing 100083 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HIGH CALORIFIC VALUE WATER-COAL SLURRY BY UTILIZING COAL OR COAL GANGUE, AND COAL GASIFICATION PROCESS USING SAME

(54) 发明名称: 一种利用煤或煤矸石生产高热值水煤浆的工艺及采用该工艺的煤气化工艺



(57) Abstract: A process for producing high calorific value water-coal slurry by utilizing coal or coal gangue. The coal or the coal gangue comprises incombustible minerals and combustible containing carbon-hydrogen. The process comprises the following steps: A. wet-grinding coal or coal gangue in water until an average particle size of particles is smaller than 500 micrometers, adding additives in a continuous wet-grinding process, and uniformly dispersing the additives, to obtain micro-nano water-coal slurry; B. introducing micro-bubbles with a diameter smaller than 200 micrometers into the micro-nano water-coal slurry, wherein the mineral particles bonded with the additives are agglomerated and sunken as a bottom stream, and the combustible particles containing the carbon-hydrogen floats along with the bubbles to be a floating stream, so that the separation of the mineral particles and the combustible particles can be realized; and C. separating the combustible particles containing the carbon-hydrogen from the floating stream, and preparing the high calorific value water-coal slurry with a calorific value higher than 4000 kcal/kg by virtue of press filtering. Also provided are the high calorific value water-coal slurry, use of using the high calorific value water-coal slurry as a raw material of a coal gasification process, and the coal gasification process.



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种利用煤或煤矸石生产高热值水煤浆的工艺, 煤或煤矸石包含不可燃的矿物质和含碳-氢的可燃物, 工艺包括以下步骤: A、将煤或煤矸石在水中湿磨至颗粒物的平均粒径小于500微米, 在继续湿磨的过程中加入添加剂使其分散均匀, 得到微纳水煤浆; B、向微纳水煤浆中通入直径小于200微米的微气泡, 其中黏附了添加剂的矿物质颗粒团聚并作为底流而下沉, 其中含碳-氢的可燃物颗粒随气泡上浮成为上浮物流, 由此实现二者的分离; C、将含碳-氢的可燃物颗粒从上浮物流中分离出来, 经压滤配制成热值高于4000千卡/千克的高热值水煤浆。还包括高热值水煤浆、高热值水煤浆用作煤气化工艺的原料的用途和煤气化工艺。

一种利用煤或煤矸石生产高热值水煤浆的工艺及采用该工艺的煤气化工艺

技术领域

本发明属于煤气化工艺领域，具体涉及一种利用煤或煤矸石生产高热值水煤浆并副产矿物质复合肥的方法。

背景技术

传统的煤气化工艺中，根据气化炉所使用的原料的不同，分为干法煤气化工艺和水煤浆煤气化工艺，前者直接以压缩气体携带干燥煤粉进入气化炉中进行气化，后者则通常将煤粉与水混合成水煤浆后进入气化炉进行气化。由于湿法煤气化工艺在供料连续性、稳定性、成本方面优于干法煤气化工艺，因此前者在工业上更具有应用前景。实际上水煤浆气化已得到比较广泛的应用。中国几乎所有化肥都是通过煤气化制氢，进一步合成氨进而生产各种化肥。

当前的商业湿法煤气化炉对原料水煤浆具有严格的要求，例如要求在确保水煤浆流动稳定性的情况下其固体含量尽可能高以便确保高热值和高气化效率；同时还要求水煤浆中的灰分尽可能低，以便降低气化炉内高温气流夹带的灰渣对构成气化炉炉壁的耐火砖的冲刷侵蚀，因为灰分中的铁、钙、镁等金属的氧化物会渗入耐火砖内部并发生化学反应，导致耐火砖内部疏松，强度下降，造成耐火砖蚀损。

对水煤浆的上述严格要求导致目前煤气化工业上只能用优质煤作为制备水煤浆的原料，其中所述优质煤的指标如下：热值高于 4500 千卡/千克，灰分含量低于 20wt%。水煤浆气化炉无法加工处理劣质煤，很大程度上限制了水煤浆气化工艺的应用范围。同时，优质煤的开采量日趋减少且成本较高，而煤矿中却有大量的劣质煤无法得到除了用作家庭燃料之外的有效利用。劣质煤一般至少具有以下特征之一：灰分含量高、固定碳含量低、无灰干燥基挥发分含量高、灰软化温度偏低，燃烧时产生烟尘较大、易结焦、煤矸石含量高，发热量低（发热量通常低于 4500 千卡/千克），等等。为统一起见，本发明中将劣质煤定义为包含含碳-氢的可燃物和至少 20wt% 的矿物质杂质的煤。例如，劣质煤可以为洗选中煤、煤泥或煤矸石。本领域迫切需要一种能够以劣质煤作为原料来制备合格的水煤浆的技术，但劣质煤的特点是矿物质杂质含量高（一般高于 20wt%，例如 25-45wt%），热值低，其直接粉碎后无法用于配制合格的水煤浆来供应现有的气化炉。必须对劣质煤进行必要的提纯处理以将其中的含碳-氢的可燃物与矿物质充分分离，才有可能以劣质煤为原料制备优质水煤浆。

原煤中存在的矿物质杂质大体分为两种，其中第一种是原始木材在成煤过程中由周围地层环境中混入的土壤或岩石碎末，其与原煤中的含碳-氢的可燃物以宏观尺度混合，且结合程度相对较弱。另一种是原始木材在其生长过程中本身就由植物根系从原始土壤中吸收的矿物质微量营养元素，因其与木材共生，故这部分矿物质杂质与含碳-氢的可燃物以微观尺度混合且结合非常紧密。常规的洗煤工艺和选煤工艺只能将原煤中第一种矿物质杂质进行初步分离，但均不能将原煤中以微观尺度彼此嵌合的含碳-氢的可燃物与第二种矿物质杂质进行

很有效的分离，对于劣质煤尤其如此。此外，现有技术的水煤浆中，通常只将原煤粉碎至 60-100 微米左右，因为再降低粒度则成本剧增，且过程总体效率并不能提高多少，得不偿失。

现有的煤气化炉还副产大量矿物质残渣，如何处理这些矿物质残渣也是煤气化企业的一个严峻问题。通常这些矿物质残渣只适合于用作最低等的原材料用于制砖或制水泥或铺路，但如果煤气化工厂附近没有砖厂或水泥厂的话，则高昂的运输成本使得其并不能被实际利用。也曾经有人提出过用这些矿物质残渣作为土壤肥料或土壤改良剂，但问题在于，这些矿物质残渣经过了气化炉内的高温环境后已经被充分烧结甚至玻璃化，其中的有用矿物质微量元素很难在自然条件下释放出来，因此其难以被植物根系所吸收，其作为肥料或土壤改良剂的效果十分有限。综合各种因素，煤气化工厂所大量副产的这些矿物质残渣只能被抛弃处理，别无他用，既造成环境污染又无法从中回收经济价值。

本发明旨在解决上述所有问题。

发明内容

本发明第一方面提供了一种利用煤或煤矸石生产高热值水煤浆的工艺，其中所述煤或煤矸石包含不可燃的矿物质和含碳-氢的可燃物，所述工艺包括以下步骤：

- A、将煤或煤矸石在水中湿磨至颗粒物的平均粒径小于 500 微米，然后在继续湿磨的过程中加入添加剂在水煤浆中充分混合分散均匀，得到含有添加剂的微纳水煤浆；
- B、向所述含有添加剂的微纳水煤浆中通入直径小于 200 微米的微气泡，其中黏附了所述添加剂的矿物质颗粒团聚并作为底流而下沉，其中含碳-氢的可燃物颗粒随气泡上浮成为上浮物流，由此实现含碳-氢可燃物颗粒与矿物质颗粒的分离；
- C、将所述含碳-氢的可燃物颗粒从上浮物流中分离出来，经压滤混合配制成热值高于 4000 千卡/千克的高热值水煤浆。

其中，所述添加剂为亲水性纳米颗粒、捕收剂或表面活性剂，其中所述亲水性纳米颗粒为硅铝酸盐纳米颗粒，优选为通过将步骤 B 所分离出来的矿物质颗粒进一步研磨至纳米尺度范围而制得；其中所述捕收剂为有机硫代化合物，优选为碱金属的烷基二硫代碳酸盐，例如烷基二硫代碳酸钠或烷基二硫代碳酸钾；其中所述表面活性剂为具有亲水基团和疏水基团的表面活性分子，优选为松醇油、樟脑油、酚酸混合脂肪醇、异构己醇、辛醇、醚醇、酯类物质。其中所述表面活性剂的作用在于定向吸附于水-空气界面，降低水溶液的表面张力，使充入水中的空气易于弥散成气泡和稳定气泡。

其中所述添加剂中还包括：pH 值调整剂和絮凝剂。其中所述 pH 调节剂例如石灰、碳酸钠、氢氧化钠和硫酸，其作用在于调节微纳水煤浆的酸碱度，用以控制矿物表面特性、矿浆化学组成以及其他各种药剂的作用条件，从而改善浮选效果；其中所述絮凝剂例如聚丙烯酰胺和淀粉，其作用在于使矿物细颗粒聚集形成大颗粒，以加快其在水中的沉降速度；利用选

择性絮凝进行絮凝-脱泥及絮凝-浮选。

其中，在步骤 A 中将所述煤或煤矸石被粉碎成平均粒径小于 500 微米、优选小于 400 微米、优选小于 300 微米、优选小于 200 微米、优选小于 100 微米、优选小于 50 微米、优选小于 20 微米、优选小于 10 微米的颗粒，优选小于 5 微米的颗粒物。

在步骤 B 中所述微气泡通过微气泡发生器来产生，微气泡直径为数微米至 200 微米，优选为数微米至数十微米，更优选所述微气泡的直径在煤或煤矸石颗粒的平均粒径的 50% 至 200% 范围内。

本发明人还发现，无论是优质煤还是劣质煤或是煤矸石，通常破碎后的颗粒粒径低于 500 微米时就能使得其中的含碳-氢可燃物颗粒与不可燃的矿物质颗粒在后续微气泡浮选过程中显著分开，颗粒粒径越细，且微气泡直径与颗粒直径越相当（例如所述微气泡的直径在煤或煤矸石颗粒的平均粒径的 50% 至 200% 范围内），则后续微气泡浮选过程中二者分离效果越佳。因此，对于劣质煤或煤矸石，则通常最好粉碎至 500 微米以下，优选 400 微米以下，优选 300 微米以下，优选 200 微米以下，更优选 100 微米以下，例如 80 微米左右，优选 30 微米左右，更优选 10 微米左右，最优选 5 微米以下，以便使得其中含碳-氢的可燃物颗粒与不燃性矿物质颗粒在后续通气泡浮选过程中能充分分开。本发明尤其适合于以劣质煤或煤矸石作为原料配制高热值水煤浆并副产矿物质复合肥。

所述煤选自发热量高于 4500 千卡/千克的优质煤或发热量低于 4500 千卡/千克的劣质煤，其中所述劣质煤包括洗选中煤或煤泥或煤矸石。

本发明第二方面涉及一种高热值水煤浆，其热值高于 4000 千卡/千克，基于干基百分比计，其可燃固含量高于 55wt%，优选高于 60wt%；其灰分含量低于 10wt%，优选低于 5wt%；其中所含的碳氢化合物可燃材料颗粒的粒径小于 500 微米，优选小于 400 微米、优选小于 300 微米、优选小于 200 微米、优选小于 100 微米、优选小于 50 微米、优选小于 20 微米、优选小于 10 微米的颗粒，优选小于 5 微米。该高热值水煤浆通过本发明第一方面所述的工艺来制备。

本发明第三方面涉及前述高热值水煤浆用作煤气化工艺的原料的用途，其用于以下用途之一或组合：利用劣质煤或煤矸石作为原料、减少氧气消耗、减少能耗或提高气化效率；或者前述高热值水煤浆用作水煤浆锅炉燃料的用途，其用于减少锅炉的氮氧化物、硫氧化物和/or 颗粒物排放。

本发明第四方面涉及一种煤气化工艺，包括以下步骤：

- A、采用本发明第一方面所述的工艺，利用煤或煤矸石生产高热值水煤浆；
- B、将所述高热值水煤浆送入气化炉中进行气化。

优选地，上述煤气化工艺能够使用劣质煤或煤矸石作为制备水煤浆的原料。

本发明的有益效果：

1，迄今，劣质煤无法用于水煤浆气化一直在困扰着煤气化领域。水煤浆气化操作稳定可靠是气化技术的首选；但中国很多地方因没有优质煤可以达到水煤浆气化对煤质的要求使得一些以煤气化为基础的产业如化肥工业、甲醇及其他化学品制造，及煤制油、煤制气等工业无法采用成熟而且稳定的水煤浆气化技术。本发明解决了煤气化领域的这一痛点，尤其是使得劣质煤或煤矸石不仅可以用于水煤浆气化，而且可以副产微量元素矿物质复合肥；因此本发明可使煤气化制化肥工艺的利润空间成倍增加。

2、本发明首先想到将煤或煤矸石粉碎至粒度小于 500 微米的颗粒，并意外地发现，当煤或煤矸石，尤其是劣质煤，被粉碎到这个粒径范围之后，并辅以本发明所述的步骤 B，其中的碳氢化合物可燃材料颗粒和矿物质杂质颗粒能够在颗粒层面实现几乎完全的彼此分离，基于此意外发现，再配合以微纳米气泡浮选技术，能够高效地将劣质煤中的碳氢化合物可燃材料颗粒与矿物质杂质颗粒分离开。这一点大大突破了本领域技术人员的常规思维。尤其是对劣质煤或煤矸石，受本领域技术偏见的限制，技术人员根本没有动机用其为原料来制备高热值水煤浆，也没有动机去设想用其制备矿物质复合肥。本发明能适用于劣质煤或煤矸石，这是其相对于现有技术的重大突破，因为迄今为止所有的煤气化炉都不能以劣质煤作为制备水煤浆的原料，而必须使用优质煤，本发明的出现极大地扩展了现有的煤气化炉的原料使用范围，且无需对现有的煤气化炉本身做任何改造，只需在煤气化炉之前添加本发明所述的生产高热值水煤浆的工艺设备即可。

3、由于本发明实现了劣质煤中的碳燃料颗粒与矿物质杂质颗粒的高效分离，故基于所分离出的低灰分低粒度的高纯碳质燃料颗粒而首次制备出固含量高于 55wt%甚至高于 60wt%的高浓度水煤浆，其热值高于 4000 千卡/千克水煤浆，其灰分含量可低至 10wt%以下，甚至低至 2wt%以下，打破了上述高热值水煤浆历来只能以优质煤来制备的技术偏见。当然，如果使用优质煤来作为本发明的技术方案的原料，则所配制的水煤浆的热值还会更高。此外，基于实际生产数据的氧耗、能耗（以煤耗计）分析知，水煤浆中的固含量每提高 2%，比油耗每 1000 立方可以降低约 20 立方，比煤耗每 1000 立方降低约 16 千克；而在同样反应条件下，水煤浆中的灰分含量每降低 1%，氧耗约降低加 0.7-0.8%，煤耗约降低 1.3-1.5%。因此，本发明实现了水煤浆中 55wt%以上的固含量和 10wt%以下的灰分含量，对降低氧耗和煤耗有重大意义。

4、本发明首次采用直径小于 200 微米、优选为数微米至数十微米的微气泡进行泡沫浮选，更优选使用直径与煤颗粒相当的微气泡来进行泡沫浮选。之前的选煤工艺中，所使用的气泡直径大多在几百微米至几千微米，从未有人能预料到采用如此小的微气泡能够有效地将碳氢化合物可燃材料颗粒与矿物质杂质颗粒进行充分分离，尤其是不能预料到这样能够将劣质煤或煤矸石中的碳氢化合物可燃材料颗粒与矿物质杂质颗粒进行充分分离。

5、本发明中的矿物质杂质颗粒是在进入气化炉之前与碳氢化合物可燃材料分离开的，

其并未经过气化炉内的高温烧结处理，因此其中所含的矿物质很容易在自然条件下释放出来并被植物根系所吸收。考虑这些矿物质杂质的来源则不难发现，其中前述的第二种矿物质杂质恰恰是远古树木从远古土壤中所吸收的矿物质营养物质而存在于远古木材中，并经历复杂的地质成煤作用而变成当前的矿物质杂质。因此，这些矿物质杂质本质上就是被远古树木所有效吸收并保存至今的矿物质肥料。如此宝贵的远古肥料却在当前的煤气化炉中被高温烧结而变得无法被当今的植物所吸收，无异于一种损失。本发明所副产的矿物质杂质颗粒，恰恰避免了矿物质杂质颗粒的高温烧结过程，而是保留其远古原生态的存在形式，经过一系列的生物化学过程将其还原到接近远古土壤中的形态，然后用作植物矿物质微量元素复合肥，或者作为载体进一步负载其他植物营养元素后用作肥料，恰恰是变废为宝而实现煤炭资源最大化利用的一种创造性的新途径。

附图说明

图 1 是本发明的利用煤或煤矸石生产高热值水煤浆的工艺的工艺流程图。

图 2 是本发明中所使用的微纳分离设备的结构示意图。

图 3 是本发明之前的典型的水煤浆气化工艺流程示意图。

图 4 是采用本发明微纳分离技术、可有效利用劣质煤的水煤浆气化改进工艺流程的示意图。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明的内容作进一步的说明，但并不因此而限制本发明。

实施例 1

所使用的劣质煤为矿物质含量为 30wt% 的泥煤，其被输送至破碎机中进行初步破碎后，导入湿磨机中研磨至粒径小于 50 微米，加入水和添加剂进行湿磨调浆。制备好的水煤浆存储在水煤浆储存罐中，水煤浆的加入量由水煤浆称重仪控制。经过水煤浆进料泵和水煤浆输送管线以 0.3 MPa 的泵送压力将水煤浆输送至微纳分离设备中。

微纳分离设备的分选原理是基于颗粒表面性质差异与颗粒在流态化流体中的干扰沉降原理，利用复合力场实现碳氢化合物可燃材料颗粒与矿物质杂质颗粒的分离。其结构如图 2 所示，加微纳添加剂搅拌后的水煤浆 1 借由给矿分配器 2 从设备中上部给入，均匀输送到微纳分离柱 3 中，按照微纳分离柱 3 的断面进行向下缓慢移动。由空压机将高压气体 7 压入含油气泡发生器 5；同时将疏水助剂 6 注入含油气泡发生器 5，在含油气泡发生器 5 内部形成了含疏水助剂 6 的微纳米气泡。所生成的直径小于 100 微米的气泡从微纳分离柱 3 底部的微气泡分布器 4 给入，上升的气泡与下降的颗粒发生碰撞，并均匀地遍布在碳氢化合物可燃材料颗粒的表面，从而使其成为矿化气泡。这样在微纳分离柱 3 内部就构造了一个气泡和颗粒动态的碰撞与分离环境。疏水矿粒附于气泡上，并随气泡一同上升至泡沫层，经由收集装置 8 排出，获得清洁的微纳碳氢化合物固体燃料颗粒 9；而矿物质颗粒是亲水矿粒，在重力作用下由底流 10 作为尾矿排出，从而实现有效分离。通常把微纳分离柱 3 分为两个区域：介

于泡沫-矿浆分界面与气泡发生器之间的捕收区、泡沫-矿浆分界面至溢流口之间的精选区。在捕收区，主要是气泡矿化过程，而精选区是矿化泡沫的二次富集，冲洗水 11 的添加进一步消除泡沫中机械夹带的矿物杂质。

将所述含碳-氢的可燃物颗粒与泡沫分离后，经压滤，混合并加入一些常规的添加剂便可配制成固含量不低于 60wt% 的、热值不低于 4500 千卡/千克的、悬浮稳定的水煤浆，随后，经过水煤浆进料泵和水煤浆输送管线将水煤浆输送至气化炉中。现有技术中典型的水煤浆气化工艺流程如图 3 所示。采用本发明微纳分离技术、可有效利用劣质煤并副产微矿复合肥的水煤浆气化改进工艺流程如图 4 所示。在气化炉中，水煤浆与空分氧气共混进行气化，调节气化炉工艺与设备参数达到最优状态生产合成气。合成气进入废热锅炉或激冷装置中，通过进水与高压蒸汽循环系统充分利用气化气体的余热，灰渣经由锁头控制自动排出。生产的粗合成气经水洗塔冲淋，排出灰水，最终生产可满足下游产品生产的原料合成气。微纳分离设备底流产品进入浓缩沉淀池中，沉淀池底流进入压滤机，加入絮凝剂进行压滤脱水，压滤机进料量实施监控，沉淀池溢流与压滤机滤液共同进入循环水系统重复利用。压滤机滤饼进入生物化学反应罐中，根据市场应用要求调整植物需求的氮磷钾及必需的微量元素，各加入量由称量系统实时监控，经过有益菌种发酵等一系列生物化学过程，最终生产微矿复合肥。

实施例 2

所使用的劣质煤为矿物质含量为 20wt% 的褐煤，其被输送至破碎机中进行初步破碎后，导入湿磨机中研磨至粒径小于 450 微米，加入水和添加剂进行湿磨调浆。制备好的水煤浆存储在水煤浆储存罐中，水煤浆的加入量由水煤浆称重仪控制。经过水煤浆进料泵和水煤浆输送管线以 0.3MPa 的泵送压力将水煤浆输送至微纳分离设备中。

仍采用如图 2 所示的设备和操作方法。用于微纳分离的气泡直径小于 200 微米。将所述碳氢化合物可燃材料颗粒与泡沫分离后，加入一些常规的添加剂便可配制成固含量不低于 60wt% 的、热值不低于 4100 千卡/千克的、悬浮稳定的水煤浆。水煤浆输送、气化反应过程以及微矿复合肥制备过程与实施例 1 均相同。

实施例 3

所使用的煤矸石为矿物质含量为 40wt% 的洗选中煤，其被输送至破碎机中进行初步破碎后，导入湿磨机中研磨至粒径小于 100 微米，加入水和添加剂进行湿磨调浆。制备好的水煤浆存储在水煤浆储存罐中，水煤浆的加入量由水煤浆称重仪控制。经过水煤浆进料泵和水煤浆输送管线以 0.3MPa 的泵送压力将水煤浆输送至微纳分离设备中。

仍采用如图 2 所示的设备和操作方法。用于微纳分离的气泡直径小于 80 微米。将所述碳氢化合物可燃材料颗粒与泡沫分离后，加入一些常规的添加剂便可配制成固含量不低于 58wt% 的、热值不低于 4000 千卡/千克的、悬浮稳定的水煤浆。水煤浆输送、气化反应过程以及微矿复合肥制备过程与实施例 1 均相同。

实施例 4

所使用的煤矸石为矿物质含量为 50wt%的煤泥，其被输送至破碎机中进行初步破碎后，导入湿磨机中研磨至粒径小于 50 微米，加入水和添加剂进行湿磨调浆。制备好的水煤浆存储在水煤浆储存罐中，水煤浆的加入量由水煤浆称重仪控制。经过水煤浆进料泵和水煤浆输送管线以 0.3MPa 的泵送压力将水煤浆输送至微纳分离设备中。

仍采用如图 2 所示的设备和操作方法。用于微纳分离的气泡直径小于 80 微米。将所述碳氢化合物可燃材料颗粒与泡沫分离后，加入一些常规的添加剂便可配制成固含量不低于 56wt% 的、热值不低于 4000 千卡/千克的、悬浮稳定的水煤浆。水煤浆输送、气化反应过程以及微矿复合肥制备过程与实施例 1 均相同。

实施例 5

所使用的煤矸石为矿物质含量为 70wt%的煤矸石，其被输送至破碎机中进行初步破碎后，导入湿磨机中研磨至粒径小于 30 微米，加入水和添加剂进行湿磨调浆。制备好的水煤浆存储在水煤浆储存罐中，水煤浆的加入量由水煤浆称重仪控制。经过水煤浆进料泵和水煤浆输送管线以 0.3MPa 的泵送压力将水煤浆输送至微纳分离设备中。

仍采用如图 2 所示的设备和操作方法。用于微纳分离的气泡直径小于 30 微米。将所述碳氢化合物可燃材料颗粒与泡沫分离后，加入一些常规的添加剂便可配制成固含量不低于 55wt% 的、热值不低于 4000 千卡/千克的、悬浮稳定的水煤浆。水煤浆输送、气化反应过程以及微矿复合肥制备过程与实施例 1 均相同。

以上实施例描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理，而不是以任何方式限制本发明的范围，在不脱离本发明范围的前提下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和改进都落入要求保护的范围内。

1、一种利用煤或煤矸石生产高热值水煤浆的工艺，其中所述煤或煤矸石包含不可燃的矿物质和含碳-氢的可燃物，其特征在于，所述工艺包括以下步骤：

A、将煤或煤矸石在水中湿磨至颗粒物的平均粒径小于 500 微米，在继续湿磨的过程中加入添加剂在水煤浆中使其充分混合分散均匀，得到含有添加剂的微纳水煤浆；

B、向所述含有添加剂的微纳水煤浆中通入直径小于 200 微米的微气泡，其中黏附了所述添加剂的矿物质颗粒团聚并作为底流而下沉，其中含碳-氢的可燃物颗粒随气泡上浮成为上浮物流，由此实现含碳-氢的可燃物颗粒与矿物质颗粒的分离；

C、将所述含碳-氢的可燃物颗粒从上浮物流中分离出来，经压滤，配制成热值高于 4000 千卡/千克的高热值水煤浆。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述添加剂为亲水性纳米颗粒、捕收剂或表面活性剂，其中所述亲水性纳米颗粒为硅铝酸盐纳米颗粒，优选为通过将步骤 B 所分离出来的矿物质颗粒进一步研磨至纳米尺度范围而制得；其中所述捕收剂为有机硫代化合物。优选为碱金属的烷基二硫代碳酸盐；其中所述表面活性剂为具有亲水基团和疏水基团的表面活性分子，优选为松醇油、樟脑油、酚酸混合脂肪醇、异构己醇、辛醇、醚醇、酯类物质。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，其中所述添加剂中还包括：

pH 值调整剂，例如石灰、碳酸钠、氢氧化钠和硫酸；和，

絮凝剂，例如聚丙烯酰胺和淀粉。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 A 中将所述煤或煤矸石被粉碎成平均粒径小于 500 微米、优选小于 400 微米、优选小于 300 微米、优选小于 200 微米、优选小于 100 微米、优选小于 50 微米、优选小于 20 微米、优选小于 10 微米的颗粒，优选小于 5 微米的颗粒物；在步骤 B 中所述微气泡的直径为数微米至 200 微米，优选为数微米至数十微米，更优选所述微气泡的直径在煤或煤矸石颗粒的平均粒径的 50% 至 200% 范围内。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，其还包括步骤 D：将经步骤 C 所分离出来的矿物质颗粒用作微矿复合肥原料。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，其中所述煤选自：发热量高于 4500 千卡/千克的优质煤，或，发热量低于 4500 千卡/千克的劣质煤，其中所述劣质煤包括洗选中煤或煤泥或煤矸石。

7、一种高热值水煤浆，其特征在于，其热值高于 4000 千卡/千克，基于干基百分比计，其可燃物固含量高于 55wt%，优选高于 60wt%；其灰分含量低于 10wt%，优选低于 5wt%；其中所述含碳-氢的可燃物颗粒的粒径小于 500 微米，优选小于 400 微米、优选小于 300 微米、优选小于 200 微米、优选小于 100 微米、优选小于 50 微米、优选小于 20 微米、优选小

于 10 微米的颗粒，优选小于 5 微米。

8、根据权利要求 7 所述的高热值水煤浆，其特征在于，其通过权利要求 1 所述的工艺来制备。

9、权利要求7所述的高热值水煤浆用作煤气化工艺的原料的用途，其用于以下用途之一或组合：利用劣质煤或煤矸石作为原料、减少氧气消耗、减少能耗或提高气化效率；或者权利要求7所述的高热值水煤浆用作水煤浆锅炉燃料的用途，其用于减少锅炉的氮氧化物、硫氧化物和/或颗粒物排放。

10、一种煤气化工艺，其特征在于，包括以下步骤：

- A、采用根据权利要求1所述的工艺，利用煤或煤矸石生产高热值水煤浆；
- B、将所述高热值水煤浆送入气化炉中进行气化。

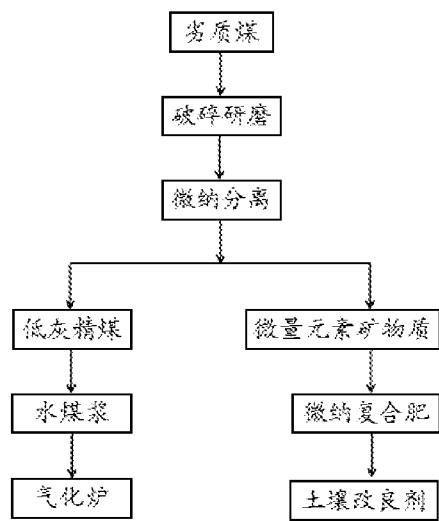


图 1

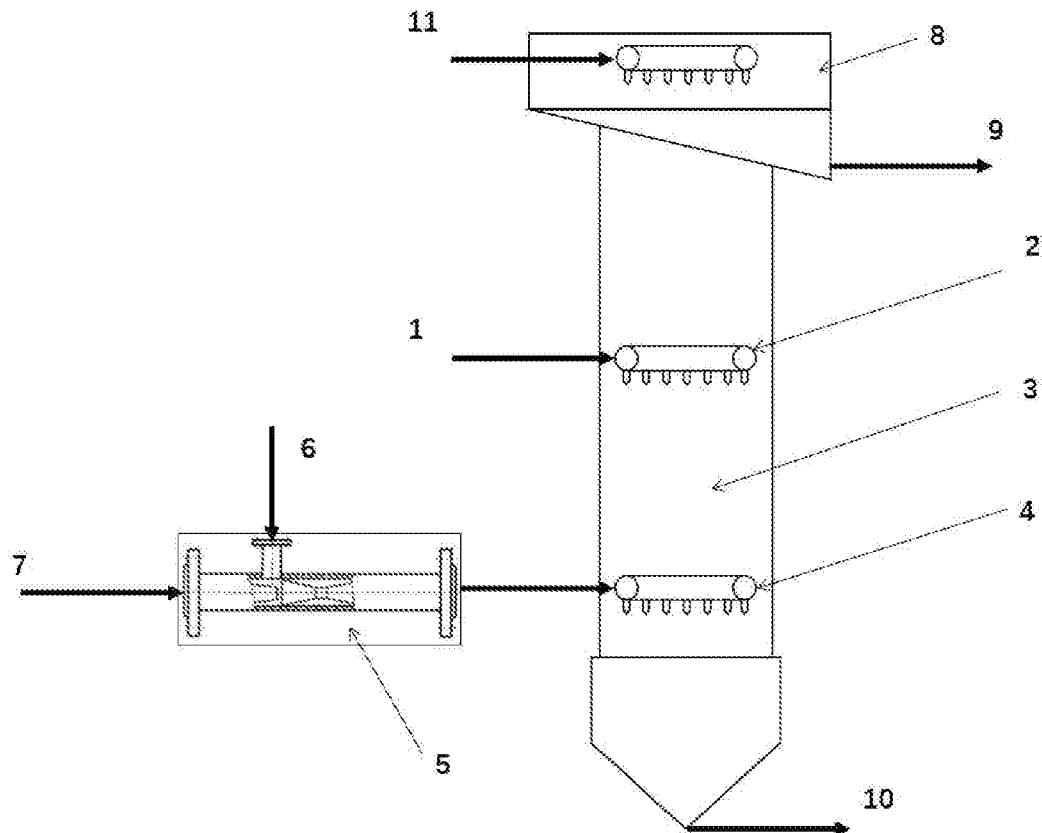


图 2

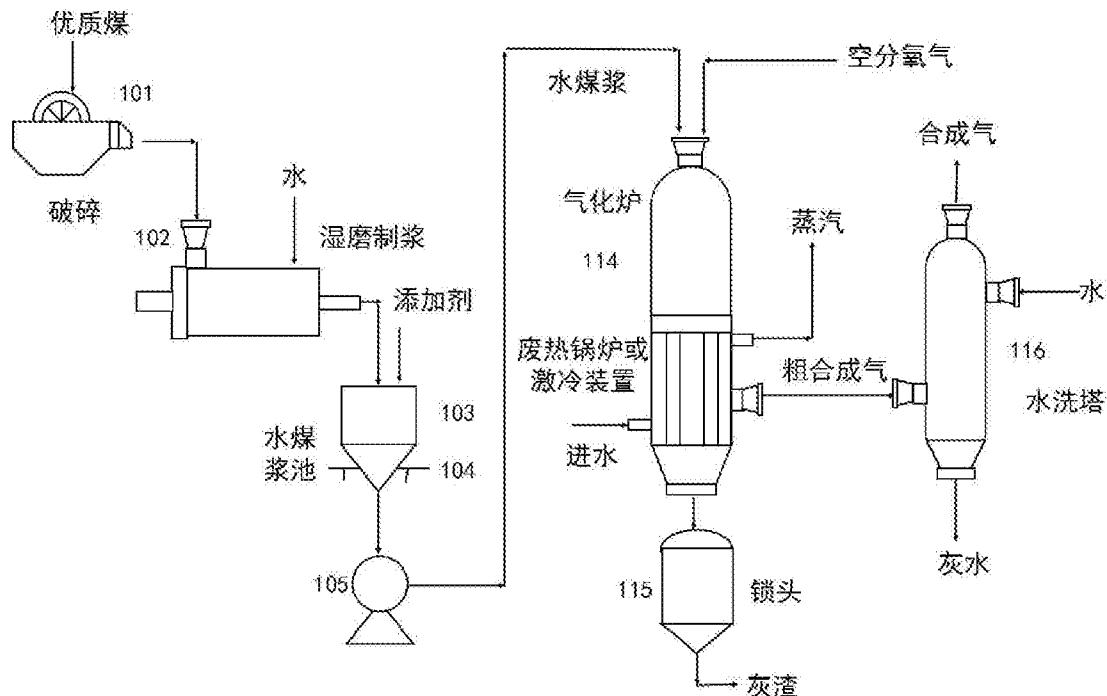


图 3

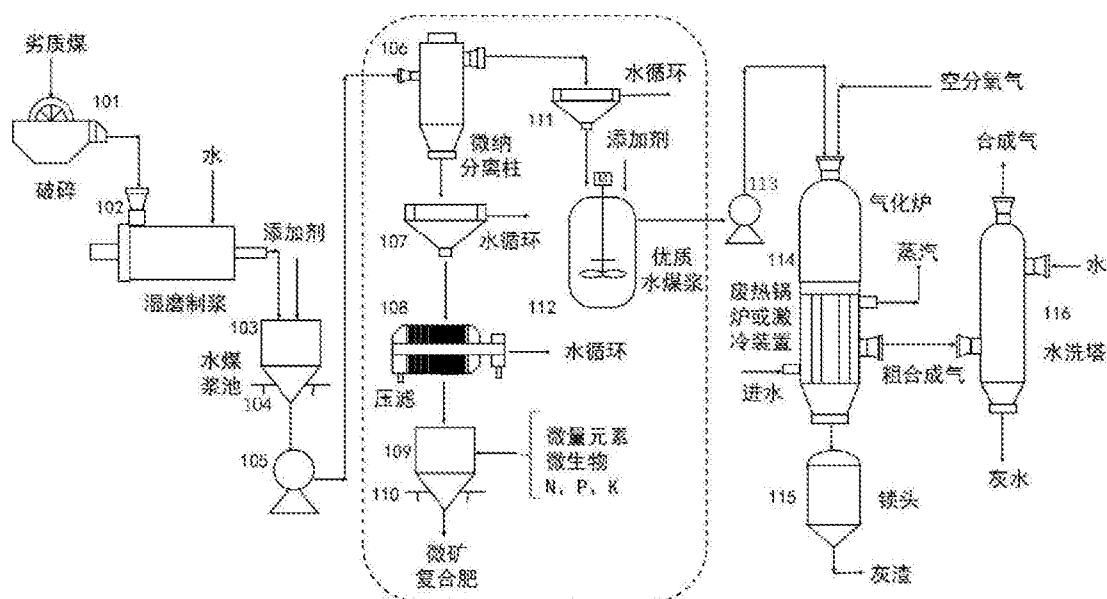


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/089958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10J 3/46(2006.01)i; B03D 1/02(2006.01)i; C10L 1/32(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10J, B03D, C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNKI; DWPI; VEN: 煤, 煤矸石, 浮选, 水煤浆, 气泡, 气化, coal, gangue, float+, slurry, bubble, gasifi+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107267236 A (SHENZHEN RUIKE TIANQI TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 October 2017 (2017-10-20) claims 1-10	1-10
X	US 2016082446 A1 (EARTH TECHNOLOGIES USA LIMITED) 24 March 2016 (2016-03-24) description, paragraphs [0034] to [0058]	1-10
X	WO 2009033203 A1 (GLOBAL COAL SOLUTION PTY LTD ET AL.) 19 March 2009 (2009-03-19) description, page 2, line 1 to page 3, line 28	1-10
X	CN 1181996 A (BEIJING POSTGRADUATE STUDENT DEPARTMENT, CHINESE MINING UNIV.) 20 May 1998 (1998-05-20) claims 1-11	1-10
X	CN 106076658 A (CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY) 09 November 2016 (2016-11-09) claims 1-8, and figure 1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 August 2018

Date of mailing of the international search report

16 August 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

**State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China**

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT**Information on patent family members**

International application No.

PCT/CN2018/089958

Patent document cited in search report		Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107267236	A	20 October 2017		None		
US	2016082446	A1	24 March 2016	WO	2016048793	A1	31 March 2016
				AU	2015321681	A1	11 May 2017
				CN	106999954	A	01 August 2017
				CA	2965996	A1	31 March 2016
WO	2009033203	A1	19 March 2009	AU	2008299561	B2	13 February 2014
				ZA	201002473	B	27 July 2011
				US	2010287828	A1	18 November 2010
				US	8591607	B2	26 November 2013
				AU	2008299561	A1	19 March 2009
				CN	101815582	A	25 August 2010
CN	1181996	A	20 May 1998	CN	1098127	C	08 January 2003
CN	106076658	A	09 November 2016	CN	106076658	B	24 May 2017
				WO	2017219924	A1	28 December 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/089958

A. 主题的分类

C10J 3/46(2006.01)i; B03D 1/02(2006.01)i; C10L 1/32(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C10J, B03D, C10L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNKI;DWPI;VEN:煤, 煤矸石, 浮选, 水煤浆, 气泡, 气化, coal, gangue, float+, slurry, bubble, gasifi+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107267236 A (深圳瑞科天启科技有限公司) 2017年 10月 20日 (2017 - 10 - 20) 权利要求1-10	1-10
X	US 2016082446 A1 (地球科技美国有限责任公司) 2016年 3月 24日 (2016 - 03 - 24) 说明书第[0034]段至第[0058]段	1-10
X	WO 2009033203 A1 (国际煤处理有限公司等) 2009年 3月 19日 (2009 - 03 - 19) 说明书第2页第1行至第3页第28行	1-10
X	CN 1181996 A (中国矿业大学北京研究生部) 1998年 5月 20日 (1998 - 05 - 20) 权利要求1-11	1-10
X	CN 106076658 A (中国矿业大学) 2016年 11月 9日 (2016 - 11 - 09) 权利要求1-8, 图1	1-10

 其余文件在C栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:	"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	"&" 同族专利的文件
"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	
"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	

国际检索实际完成的日期 2018年 8月 2日	国际检索报告邮寄日期 2018年 8月 16日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王涛 电话号码 (86-10)62084750

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/089958

检索报告引用的专利文件		公布日 (年/月/日)		同族专利		公布日 (年/月/日)	
CN	107267236	A	2017年 10月 20日	无			
US	2016082446	A1	2016年 3月 24日	WO	2016048793	A1	2016年 3月 31日
				AU	2015321681	A1	2017年 5月 11日
				CN	106999954	A	2017年 8月 1日
				CA	2965996	A1	2016年 3月 31日
WO	2009033203	A1	2009年 3月 19日	AU	2008299561	B2	2014年 2月 13日
				ZA	201002473	B	2011年 7月 27日
				US	2010287828	A1	2010年 11月 18日
				US	8591607	B2	2013年 11月 26日
				AU	2008299561	A1	2009年 3月 19日
				CN	101815582	A	2010年 8月 25日
CN	1181996	A	1998年 5月 20日	CN	1098127	C	2003年 1月 8日
CN	106076658	A	2016年 11月 9日	CN	106076658	B	2017年 5月 24日
				WO	2017219924	A1	2017年 12月 28日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)